

**Studien zur Synthese
mesoporöser Organosilica-
Hybridmaterialien mit
konjugierten π -Systemen**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines
Dr. rer. nat.

dem Fachbereich Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Dipl. Chem. Maximilian Cornelius
aus Gießen

Gießen, November 2007

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2003 bis Oktober 2007 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Gießen, den 12. November 2007

Maximilian Cornelius

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Vorwort	III
1. Einleitung	1
1.1. Mesoporöse Materialien im allgemeinen	1
1.2. Organisch funktionalisierte mesoporöse Silicaphasen	5
1.2.1. Postpräparative Funktionalisierung von Silicas („Pfropfung“)	6
1.2.2. Co-Kondensation (direkte Synthese)	7
1.2.3. Erzeugung periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs)	8
1.2.3.1. Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels ionischer Tenside	14
1.2.3.1.1. Aromatische PMOs	18
1.2.3.1.2. PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden	19
1.2.3.2. Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels nichtionischer Tenside	22
1.2.3.2.1. PMOs mit großen Poren	22
1.2.3.2.2. PMOs mit kleinen Poren	26
1.2.3.3. PMOs aus Mischungen zweier unterschiedlicher bis-silylierter Vorstufen	29
2. Synthesestrategien zur Herstellung bis-silylierter PMO-Precursoren	32
2.1. Synthese von Dibromverbindungen als Vorstufen	32
2.2. Synthese von bis-silylierten organischen Vorläuferverbindungen	33
2.2.1. Grignard-Route	34
2.2.2. Lithiierung	35
2.2.3. Hydrosilylierung	36
2.2.4. Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen (Heck-Reaktion)	37
3. Motivation / Aufgabenstellung	41
4. Methoden zur Charakterisierung bzw. Geräte und Messbedingungen	44
4.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)	44
4.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	45

4.3.	Stickstoff-Physisorption	45
4.4.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	47
4.5.	Schwingungsspektroskopie (IR- und Raman)	51
4.6.	UV-Vis-Spektroskopie an Festkörpern	51
5.	Ergebnisse und Diskussion	58
5.1.	Mesoporöse Hybridmaterialien als potentielle Adsorbentien	58
5.1.1.	Thioharnstoff-funktionalisierte Hybridmaterialien	58
5.2.	Untersuchungen zur systematischen Verlängerung konjugierter π -Systeme mit und ohne Heteroatom in PMOs	65
5.2.1.	1,4-Benzol-verbrückte mesoporöse Hybridmaterialien.....	65
5.2.2.	1,4-Divinylbenzol-verbrückte periodisch mesoporöse Organosilicas.....	69
5.2.2.1.	Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von 1,4-Divinylbenzol- verbrückten PMOs.....	84
5.2.3.	4,4'-Divinylstilben-verbrückte Hybridmaterialien.....	94
5.2.4.	4,4'-Divinylazobenzol-verbrückte Hybridmaterialien	107
5.3.	Untersuchungen der optischen Eigenschaften von ausgewählten Hybridmaterialien mittels UV-Vis-Spektroskopie	114
5.4.	Variation der Triebkraft zum Aufbau von molekularer Periodizität in mesoporösen Hybridmaterialien.....	121
5.4.1.	4,4'-Divinyldiphenylamid-verbrückte Hybridmaterialien.....	121
5.5.	Diskussion übergreifender Aspekte.....	134
6.	Experimenteller Teil.....	138
6.1.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	138
6.2.	Versuchsdurchführungen.....	140
6.2.1.	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(3-triethoxysilylpropyl)thioharnstoff (BTEPT)	140
6.2.2.	Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB).....	143
6.2.3.	Synthese von 1,4-Bis((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB)	146
6.2.4.	Synthese von 4,4'-Bis((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS)	149
6.2.4.1.	Synthese von 4,4'-Dibromstilben.....	149
6.2.4.2.	Synthese von 4,4'-Bis((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben	152
6.2.5.	Synthese von 4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)- <i>N</i> -(4-((<i>E</i>)-2- (triethoxysilyl)vinyl)phenyl)benzamid (BTEVPA).....	155
6.2.5.1.	Synthese von 4-Brom- <i>N</i> -(4-bromphenyl)benzamid	155

6.2.5.2.	Synthese von 4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)- <i>N</i> -(4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)benzamid (BTEVPA).....	158
6.2.6.	Synthese von 1,2-Bis(4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)diazen (BTEVAB)	161
6.2.6.1.	Synthese von aktiviertem Mangan(IV)-oxid	161
6.2.6.2.	Synthese von 1,2-Bis(4-bromphenyl)diazen	162
6.2.6.3.	Synthese von 1,2-Bis(4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)diazen (BTEVAB)	165
6.2.7.	Synthese des Gemini-Tensids (16-2-16)	168
7.	Zusammenfassung	171
8.	Summary	175
9.	Ausblick	179
10.	Literaturverzeichnis	184
11.	Anhang.....	192

Abkürzungsverzeichnis

\varnothing	Porendurchmesser nach BJH-Methode
δ	chemische Verschiebung relativ zum internen Standard in der NMR-Spektroskopie
(FT-)IR	(Fourier-Transformation-)Infrarot-Spektroskopie
(HR-)TEM	(engl. <i>high resolution</i>) Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
arom.	Schwingung der aromatischen C-C-Bindung bei der IR-Spektroskopie
BET	Brunauer-Emmett-Teller; Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche anhand von Physisorptionsdaten
BJH	Barett-Joyner-Halenda; Methode zur Bestimmung der Porendurchmesserverteilung anhand von Physisorptionsdaten
Brij [®]	Tenside auf Polyoxyethylenalkylether-Basis (z.B. Brij [®] 76 = C ₁₈ H ₃₇ (EO) ₁₀ OH)
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTEPT	<i>N,N'</i> -Bis(3-triethoxysilylpropyl)-thioharnstoff
BTEVAB	1,2-Bis(4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-phenyl)diazen
BTEVB	1,4-Bis-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol
BTEVPA	4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)- <i>N</i> -(4-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-phenyl)benzamid
BTEVS	4,4'-(Bis-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben
CP-(NMR)	(engl. <i>cross polarisation</i>) Kreuzpolarisation
CPC / CPB	Hexadecylpyridiniumchlorid / Hexadecylpyridiniumbromid
CTAC / CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumchlorid / Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
FDU	Fudan University Shanghai
FSM	(engl. <i>folded sheet mechanism</i>) Faltblatt-Mechanismus bei der Bildung mesoporöser Materialien
i.p.	(engl. <i>in plane</i>) Molekülschwingungen innerhalb einer Ebene bei der IR-Spektroskopie
<i>J</i>	NMR-Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen

MAS-(NMR)	(engl. <i>magic angle spinning</i>) Rotation der Probe in einem Winkel von 54°44' zum äußeren Magnetfeld
MCM	Mobil™ Composition of Matter
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OTAC / OTAB	Octadecyltrimethylammoniumchlorid / Octadecyltrimethylammoniumbromid
P123®	Pluronic123® Triblockcopolymer-Tensid auf Polyethylen- und Polypropylenbasis
PMO	Periodisch Mesoporöse Organosilica
P-XRD	Röntgenpulverdiffraktogramm (engl. <i>powder X-ray diffractogram/diffractometry</i>)
RT	Raumtemperatur
SAXS	(engl. <i>small angle X-ray scattering</i>) Kleinwinkelröntgenstreuung
SBA	University of California Santa Barbara
S_{BET}	(engl. <i>surface area</i>) spezifische Oberfläche nach BET
SDA	(engl. <i>structure directing agent</i>) Strukturdirektor
TEOS / TMOS	Tetraethylorthosilicat / Tetramethylorthosilicat
TLCT	(engl. <i>true liquid crystal templating</i>) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus
TMB	1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), Quelladditiv für Micellen
TMS	Tetramethylsilan (Standardreagenz der NMR-Spektroskopie $\delta = 0$ ppm)
vinyl.	vinylische C=C-Doppelbindung
WAXS	(engl. <i>wide angle X-ray scattering</i>) Weitwinkelröntgenstreuung

Vorwort

Die Natur tendiert dazu, beim Aufbau unbelebter Materie kompakte Systeme zu bevorzugen oder umgekehrt ausgedrückt; sie vermeidet die Bildung von Grenzflächen, welche mit einem Energieaufwand verbunden ist. Dieses Wirkprinzip schließt das Vorhandensein poröser Stoffe, also solcher mit einem großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, nicht aus solange sie nur hinreichend kinetisch stabil sind. Dies wird durch die Existenz unterschiedlicher poröser, natürlicher oder durch Menschenhand hervorgebrachter Objekte bestätigt und reicht von bestimmten porösen Gesteinsarten, wie z.B. Vulkangestein oder Basalt, über Dinge des alltäglichen Gebrauchs wie bspw. gebrannte Tonkrüge^[*], Korken, Gasbausteine oder Styropor, bis hinzu skelettartigen anorganischen Strukturen von Kieselalgen (Diatomeen), Schwämmen und dergleichen.



Abbildung 1: elektronenmikroskopische Aufnahme einer perfekt-halbkugelartigen Schale einer Kieselalge (oben links); gebranntes Tongefäß aus dem Mittelalter (oben rechts); aufgeschnittener Bimsstein (unten links); Flaschenkorken aus natürlichem Kork (unten rechts).

Solche allgemeinen Überlegungen können auch auf die in dieser Arbeit untersuchten mesostrukturierten Silica- bzw. Organosilica-Phasen angewendet werden. So gilt das

^[*] Noch heute wird vor allem in südlichen Ländern die Porosität von Tongefäßen zum Kühlen ausgenutzt. Ein Teil der darin aufbewahrten Flüssigkeit dringt in die Poren des Tons ein und verdunstet dort. Die dafür erforderliche Energie wird der Flüssigkeit im Inneren entzogen, die sich somit abkühlt.

oben erwähnte Prinzip auch für die Synthese von kompositären Gebilden bestehend aus micellaren Tensidaggregaten und dem umgebenden Silica-/Organosilica-Gerüst.^[*] Aus Sicht von hydratisierten Tensidmolekülen bedeutet die Bildung von Micellen eine energetisch favorisierte Minimierung der Grenzfläche. Auch die als Negativabdruck der flüssigkristallinen Detergentien aufzufassende Silicaphase für sich betrachtet liegt ihrerseits in einer kompakten und vollständig raumausfüllenden Form vor. Die Porosität entsteht erst durch das Entfernen der micellaren Phase. Die so erhaltenen Materialien verbleiben in ihrer durch die Kondensation vorgegebenen röntgenamorphen Form, die thermodynamisch betrachtet sowohl bezüglich des Porensystems als auch in Bezug auf die molekulare Struktur metastabil ist und nur aufgrund ihrer ausreichend großen kinetischen Stabilität existiert.

Das Ergebnis der bisher beschriebenen Sachverhalte/Vorgänge ist nicht notwendigerweise ein *periodisch* mesostrukturiertes Material. Diese Besonderheit ist nur dann realisierbar, wenn es zur Ausbildung einer räumlich *geordneten* Micellenpackung kommt. Da hier komplizierte Multikomponentensysteme (Wasser, Säure oder Base, (Organo-)Silicavorstufe(n), Tensid) vorliegen, sind die jeweiligen attraktiven und repulsiven Energiebeiträge, die bei gegebener Zusammensetzung zu einer bestimmten Phase führen, seien es ungeordnete, spaghettiartige oder seien es geordnete, lamellare, hexagonale, kubische usw., sehr schwer abzuschätzen. Im Phasendiagramm eines solchen Vielkomponentensystems ist somit der Bereich, in dem die molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung tatsächlich zur Ausbildung eines geordneten Systems führt, häufig extrem klein. Eine Vorhersage für welche Mischung ein geordnetes Material erhalten wird ist aufgrund fehlender Daten bzgl. des Phasenverhaltens der beteiligten Komponenten nicht möglich. In der Praxis bedeutet dies, dass das Phasendiagramm nach der Versuch-und-Irrtums-Methode (engl. *trial & error*) experimentell abgerastert werden muss.

Aus all diesen Faktoren ergibt sich somit unmittelbar die Schwierigkeit, periodisch mesoporöse Materialien herzustellen, mit denen auch in dieser Arbeit umgegangen werden musste.

[*] Grundlegend für die Ausbildung dieses Komposits ist zum einen die Nichtmischbarkeit der Tensidphase sowohl mit der mono- und der oligomeren Silicavorstufe als auch mit der Silicagerüstsubstanz. Darüber hinaus muss natürlich eine attraktive Wechselwirkung zwischen Detergentien und den Silicaspezies existieren, da sonst eine Phasenseparation auftreten würde.

1. Einleitung

1.1. Mesoporöse Materialien im allgemeinen

Die Entwicklung von porösen Materialien mit großen spezifischen Oberflächen wird gegenwärtig intensiv erforscht, gerade im Hinblick auf mögliche Anwendungen im Bereich der Adsorption, Chromatographie, Katalyse, Sensortechnik oder Gasspeicherung. Ein erneuter Aufschwung begann 1992 mit der Entwicklung der M41S-Silicaphasen genannten Klasse von periodisch mesoporösen Silicas durch die Mobil Oil Company, bei der die auf ca. 15 Å beschränkte Porenweite der zeolithischen Molekularsiebe überwunden wurde.^[*] Diese Materialklasse zeichnet sich ebenso wie die mikroporösen, kristallinen Zeolithe durch sehr große spezifische Oberflächen, geordnete Porensysteme und scharfe Porenradienverteilungen aus. Im Unterschied zu den Zeolithen haben die M41S-Materialien jedoch Porendurchmesser von ca. 2 bis 10 nm^[**] und weisen röntgenamorphe Porenwände auf. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Klasse zählen die Silicafestkörper MCM-41 (mit hexagonaler Anordnung der Mesoporen, Raumgruppe $p6mm$), MCM-48 (mit kubischer Anordnung der Mesoporen, Raumgruppe $Im\bar{3}d$) und MCM-50 (mit lamellarer Struktur, Raumgruppe $p2$) (Abbildung 2).^[1, 2]

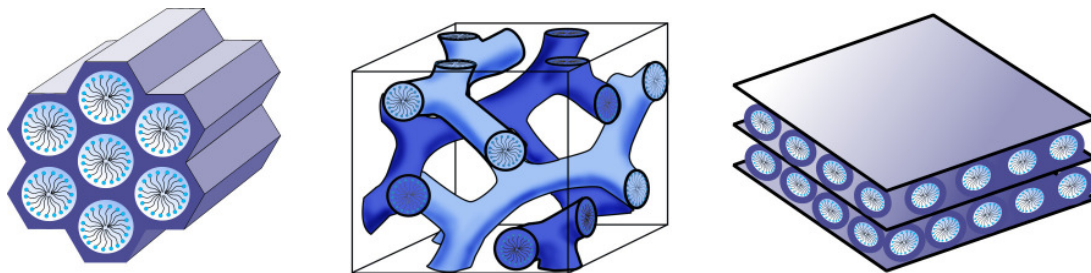


Abbildung 2: Strukturen mesoporöser M41S-Materialien, links: MCM-41 (2D-hexagonal), Mitte: MCM-48 (kubisch) und rechts: MCM-50 (lamellar).

^[*] Unabhängig von den Forschern von Mobil Oil entdeckten Yanagisawa *et al.*^[3] etwas früher eine andere Möglichkeit mesoporöses Siliciumdioxid über Intercalation von Tensiden in Schichtsilicate herzustellen, die so genannten FSM-Materialien. Hierbei liegt allerdings kein wirklicher Templatmechanismus vor, vielmehr handelt es sich um ein Aufquellen von Schichtsilicaten, bei dem schließlich dreidimensionale Strukturen erhalten werden.

^[**] Poröse Stoffe werden nach einer Definition der IUPAC abhängig von ihren Porengrößen in drei Klassen unterteilt. Man spricht von mesoporösen Materialien bei Stoffen, deren Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm liegen. Festkörper mit Porendurchmessern unterhalb von 2 nm bzw. oberhalb von 50 nm gehören zur Klasse der mikro- bzw. makroporösen Materialien.

Bahnbrechend bei der Synthese dieser Materialien war die Verwendung supramolekularer Aggregate von ionischen Tensidmolekülen (langkettigen Alkyltrimethylammoniumhalogeniden) als strukturdirektierende Agentien (engl. *structure directing agents*, SDA auch: Strukturdirektoren), die in Form einer lyotropen flüssigkristallinen Phase zum Aufbau eines geordnet-mesostrukturierten Komposits während der Kondensation der Silicavorstufen im Basischen führte. Durch anschließendes Entfernen des Tensids durch Extraktion oder Calcination wurden schließlich die mesoporösen Materialien erhalten. Bei eingehenden Untersuchungen zum Bildungsprozess dieser Kompositmaterialien fand man, dass zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden muss: Zum einen gibt es den echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl. *true liquid crystal templating*, TLCT), bei dem die Konzentration der Tenside so hoch ist, dass sich unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert) eine lyotrope flüssigkristalline Phase bildet, ohne dass das Vorhandensein der Silicavorstufe [üblicherweise Tetraethyl- (TEOS) oder Tetramethylorthosilicat (TMOS)] des anorganischen Gerüstmaterials notwendig ist.^[4] Zum anderen ist es auch möglich, dass sich diese Phase schon bei geringeren Tensidkonzentrationen bildet, und zwar dann, wenn es zu einer kooperativen Selbstorganisation des strukturdirektierenden Agens und der bereits zugesetzten anorganischen Spezies kommt, wobei ebenfalls eine flüssig-kristalline Phase mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Anordnung entstehen kann (**Abbildung 3**).^[5]

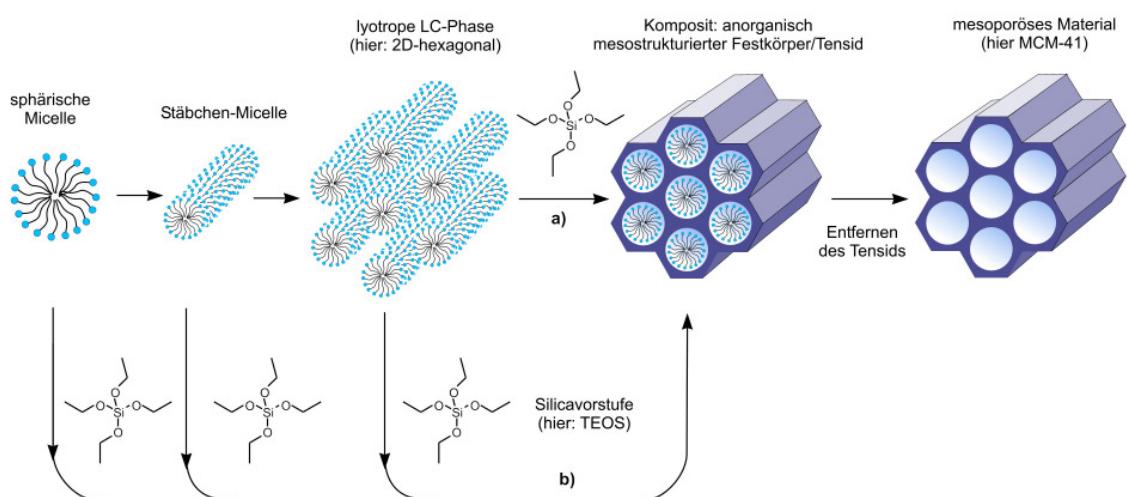


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Bildungsprozesses mesoporöser Materialien durch strukturdirektierende Agentien; (a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, (b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.

Der Originalansatz wurde inzwischen um einige Varianten erweitert, so z.B. durch die Verwendung von Triblockcopolymer-Templaten^[*] im sauren Milieu, mit denen sich die so genannten SBA-Silicaphasen synthetisieren lassen.

Eine grundlegende Bedingung für dieses Verfahren ist, dass es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Templat und der Silicavorstufe kommt, um überhaupt den Einschluss des strukturdirigierenden Agens zu gewährleisten, ohne dass dabei eine Phasentrennung auftritt. **Abbildung 4** (übernommen aus Lit.^[27]) verdeutlicht die unterschiedlichen Wechselwirkungen, die zwischen den anorganischen Bestandteilen und den Kopfgruppen der Tenside vorkommen können und (nach einem Vorschlag von Huo *et al.*^[6,7]) wie folgt klassifiziert werden: Findet die Umsetzung im Basischen statt, bei der die Silicaspezies anionisch vorliegen, und werden kationische quartäre Ammoniumtenside als SDA eingesetzt, bezeichnet man den Syntheseweg als S⁺T-Pfad (a) [S: Tensid (engl. *surfactant*), I: anorganische Spezies (engl. *inorganic species*)]. Die Herstellung kann jedoch auch im sauren Milieu (unterhalb des isoelektrischen Punktes der Si-OH tragenden anorganischen Spezies; pH ≈ 2) geschehen, wobei die Silicaspezies dann positiv geladen sind. Für eine Wechselwirkung mit kationischen Tensiden ist es notwendig, ein Vermittlerion X⁻ (meist ein Halogenid) zuzugeben [S⁺X⁻ I⁺-Pfad^[**] (b)]. Für den umgekehrten Fall, dass negativ geladene Tenside (z.B. langkettige Alkylphosphate) als SDA zum Einsatz kommen, besteht die Möglichkeit, in basischen Medien zu arbeiten, wobei dann wiederum ein Vermittlerion M⁺ zugesetzt werden muss, um die Wechselwirkung mit den ebenfalls negativ geladenen Silicaspezies zu gewährleisten [S⁻M⁺T-Pfad (c)]; im sauren Milieu kommt man ohne Vermittlerion aus [S⁻T⁺-Pfad (d)]. Bei den Pfaden (a–d) sind die dominierenden Wechselwirkungen also elektrostatischer Natur. Darüber hinaus gibt es noch die Möglichkeit, dass die attraktiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken vermittelt werden. Dies ist der Fall beim Einsatz nichtionischer Tenside, die entweder

[*] Der Begriff Templat (Schablone) wird in der Zeolithsynthese im Zusammenhang mit solchen Molekülen verwendet, die eine eindeutige strukturdirigierende Funktion zum Aufbau von Kompositmaterialien haben. Mittlerweile jedoch hat sich die Bedeutung dieses Begriffs dahingehend verändert, dass man ihn häufig allgemeiner im Sinne eines strukturdirigierenden Agens verwendet, selbst wenn es sich dabei um supramolekulare Aggregate handelt und mit ein und demselben Agens mehrere Strukturtypen realisiert werden können.

[**] Da bei Umsetzungen im Sauren die Sauerstoffatome von polyetherhaltigen SDAs (z.B. P123[®]) protoniert vorliegen, spricht man auch von einem [S⁰H⁺]X⁺T⁺-Pfad, um den Unterschied zur S⁺T-Route mit kationischen SDAs deutlicher hervorzuheben. Im Folgenden wird jedoch die in der Literatur übliche Schreibweise S⁺X⁺T⁺ beibehalten.

mit S^0 (z.B. für Polyethylenoxid) oder N^0 (z.B. für ein langkettiges Amin) abgekürzt werden, wobei die Silicaspezies ungeladen [S^0I^0 -Pfad (e)] oder in Form von Ionenpaaren vorliegen kann [$S^0(XI)^0$ -Pfad (f)], je nach eingestelltem pH-Wert bzw. in Abhängigkeit des entsprechenden isoelektrischen Punktes.

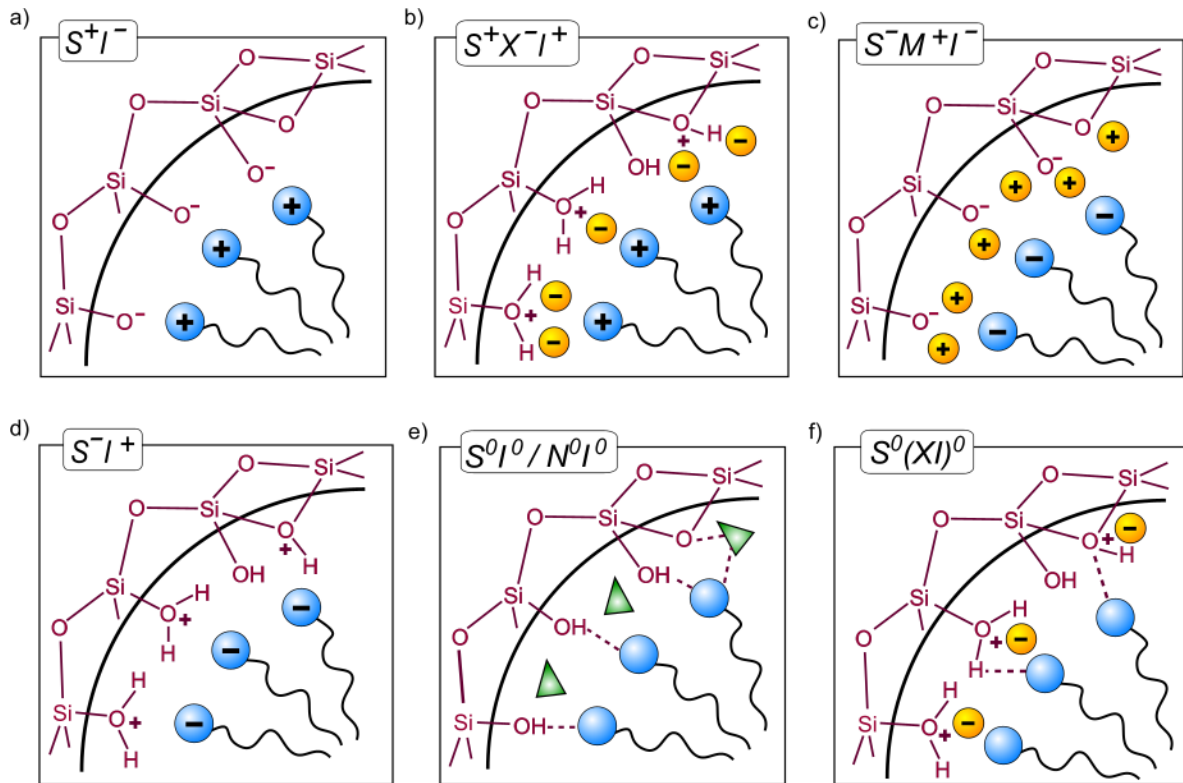


Abbildung 4: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen der anorganischen Spezies und der Kopfgruppe des Tensids unter Berücksichtigung der möglichen Synthesepfade im sauren, basischen oder neutralen Milieu; elektrostatisch: S^+I^- , S^+XI^+ , $S^-M^+I^-$, S^-I^+ , über Wasserstoffbrückenbindungen: S^0I^0/N^0I^0 , $S^0(XI)^0$.

Mittlerweile wurden auch nichtsilicatische mesoporöse Metalloxide (z.B. Titan,^[8,9,10,11] Aluminium,^[10,12] Zirkonium,^[10] Zinn,^[10] Mangan,^[13] Niob^[14]), Metallsulfide (Germanium^[15]) und Metallphosphate (Aluminium,^[16] Zirkonium^[17]) über templatgesteuerte Syntheserouten hergestellt. Die oben beschriebenen Wege zur Synthese geordnet-mesoporöser Festkörper sind als Endotemplatverfahren (engl. *soft matter templating*) zu klassifizieren. Beim Exotemplatverfahren („Nanocasting“) hingegen wird anstelle eines Tensids ein poröser Festkörper als Templat verwendet, weshalb man hier auch vom „*hard matter templating*“ spricht. Die Hohlräume, die dieses Exotemplatgerüst bereitstellt, werden mit einer anorganischen Vorstufe befüllt, die sich anschließend umwandeln (vernetzen) lässt und so das Porensystem des Templats als „Negativabdruck“ abbildet. Nach dem Entfernen des nun gefüllten

Exotemplatgerüsts erhält man das eingelagerte Material mit großer spezifischer Oberfläche. Als Exotemplatgerüste kommen (periodisch) poröse Festkörper zum Einsatz, z.B. geordnete mesoporöse Silicaphasen, unter anderem vom Typ MCM-48 und SBA-15. Dieses Replikationsverfahren wurde erstmals von Ryoo *et al.* zur Synthese eines mesoporösen Kohlenstoffmaterials (CMK-1) durchgeführt.^[18] Unabhängig von diesen Arbeiten präsentierten Hyeon und Mitarbeiter kurze Zeit später ganz ähnliche Ansätze zur Herstellung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien, die sie als SNU-X-Materialien bezeichneten.^[19] Die Begriffe Endo- und Exotemplat leiten sich formal von den in der Biologie verwendeten Termini des Endo- und Exoskeletts ab. Eine ausgezeichnete Übersicht zu Terminologie und konkreten Anwendungen wurde von Schüth verfasst.^[20] Zu den bereits angesprochenen Synthesen von mesoporösen Materialien, seien es reine Silicaphasen oder andere Metalloxide, und deren Anwendungsgebieten findet sich eine Reihe von Übersichtsartikeln.^[21-28]

1.2. Organisch funktionalisierte mesoporöse Silicaphasen

Eine Vereinigung der Eigenschaften von organischen und anorganischen Bausteinen innerhalb eines Materials ist aus Sicht der Materialwissenschaftler äußerst reizvoll, denn so lassen sich die zahllosen Variationsmöglichkeiten der organischen Chemie mit den Vorteilen eines thermisch stabilen und robusten Substrats kombinieren, das selbst funktionell stark eingeschränkt ist. Prinzipiell entstehen aus dieser Symbiose Materialien oder Werkstoffe, die sich in ihren Eigenschaften zum Teil erheblich von denen ihrer einzelnen, isolierten Komponenten unterscheiden und gänzlich neue Merkmale aufweisen können. Die Einstellung der Polarität der Porenoberfläche durch den Zusatz organischer Bausteine innerhalb einer anorganischen Matrix ermöglicht es, das Spektrum von Materialien, die z.B. in der Chromatographie zum Einsatz kommen, erheblich zu erweitern. Ebenfalls interessant ist die Modifizierung mit organischen Funktionen wie C-C-Mehrfachbindungen, Alkoholen, Thiolen, Sulfon- und Carbonsäuren, Aminen etc., um z.B. organisch-chemische oder biochemische Umsetzungen ortsgebunden an einer festen, stabilen, anorganischen Matrix durchzuführen. Für die Synthese poröser, auf Organosilica-Einheiten basierender Hybridmaterialien gibt es drei Methoden:

1. die nachträgliche Modifizierung der Porenoberfläche eines rein anorganischen Silicamaterials („Pfropfung“),

2. die gleichzeitige Kondensation einer Silica- und Organosilica-Vorstufe („Co-Kondensation“),
3. den Einbau von organischen Gruppen als verbrückende Komponenten direkt und ausschließlich in die Porenwand durch die Verwendung bis-silylierter Einquellen-Organosilica-Vorstufen („Erzeugung periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs)“).

1.2.1. Postpräparative Funktionalisierung von Silicas („Pfropfung“)

Über die Pfropfung (engl. *grafting*) können die inneren Oberflächen von reinen mesostrukturierten Silicaphasen nachträglich mit organischen Gruppen modifiziert werden und zwar primär durch Reaktion der Organosilane vom Typ $(R'O)_3SiR$ seltener durch Reaktion von Chlorsilanen $ClSiR_3$ oder Silazanen $HN(SiR_3)_2$ mit den freien Silanolgruppen der Porenoberflächen (**Abbildung 5**).

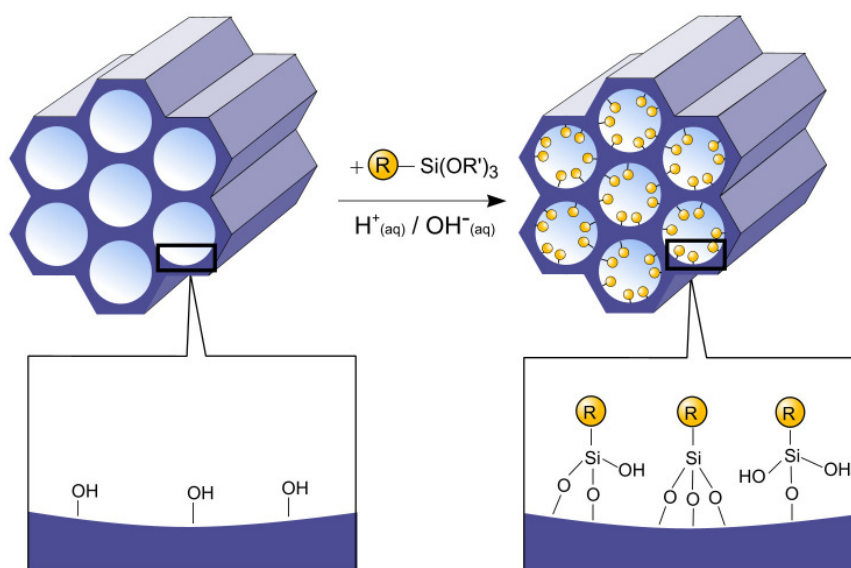


Abbildung 5: Illustration des Grafting-Prozesses (postsynthetische Funktionalisierung) zur organischen Modifizierung mesoporöser reiner Silicaphasen mit terminalen Organosilanen des Typs $(R'O)_3Si-R$, R = organische Funktionalität.

Durch Variation des organischen Rests R kann so prinzipiell eine Funktionalisierung mit einer Vielzahl organischer Gruppen realisiert werden. Diese Art der Modifizierung hat den Vorteil, dass unter den gegebenen Synthesebedingungen die Mesostruktur der Ausgangssilicaphase in der Regel erhalten bleibt, wobei die Auskleidung der Wand

(allerdings abhängig von der Größe des organischen Rests und des Belegungsgrads) mit einer Reduzierung der Porosität der erhaltenen Hybridmaterialien einhergeht. Wenn die Organosilane während der Synthese zunächst bevorzugt an den Porenöffnungen reagieren, kann die Diffusion weiterer Moleküle in das Zentrum der Pore erschwert werden; dies kann wiederum insgesamt eine inhomogene Verteilung der organischen Gruppen innerhalb der Poren und einen geringen Beladungsgrad zur Folge haben. In Extremfällen – bei sehr voluminösen Pffropfspezies – kann es zu einem vollständigen Verschluss der Pore kommen (engl. *pore-blocking*).

1.2.2. Co-Kondensation (direkte Synthese)

Eine alternative Möglichkeit zur Synthese organisch funktionalisierter mesoporöser Silicaphasen ist die Co-Kondensationsmethode (Eintopfsynthese). Durch die Co-Kondensation von Tetraalkoxysilanen $[(RO)_4Si]$ (TEOS oder TMOS) mit Trialkoxyorganosilanen des Typs $(R'O)_3SiR$ in Gegenwart von strukturdirigierenden Agentien lassen sich mesostrukturierte Silicaphasen herstellen, bei denen die organischen Reste kovalent in der Porenwand verankert sind (**Abbildung 6**).

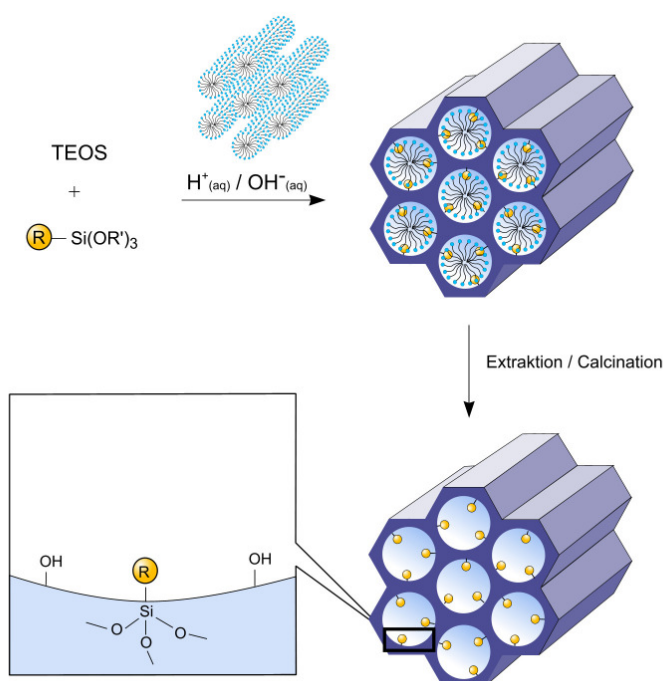


Abbildung 6: Illustration der Co-Kondensationsmethode (direkte Synthese) von TEOS mit terminalen Organosilanen zum Aufbau von organisch-anorganischen Hybridmaterialien, R = organische Funktionalität.

Durch die Verwendung der aus den Synthesen der reinen mesoporösen Silicaphasen (z.B. MCM- oder SBA-Silicaphasen) bekannten strukturdirigierenden Agentien können auf diese Weise organisch modifizierte Silicaphasen erhalten werden, bei denen die organischen Reste in die Poren ragen. Da die organischen Reste direkte Bestandteile der Silicamatrix sind, tritt bei der Co-Kondensationsmethode das Problem des Porenverschlusses nicht auf. Auch wird im allgemeinen durch die direkte Synthese eine im Vergleich zur Pfropfung homogenere Verteilung der organischen Einheiten erreicht. Die Co-Kondensationsmethode hat jedoch auch einige Nachteile: So lässt sich ganz allgemein feststellen, dass der Grad mesoskopischer Ordnung der Produkte mit steigendem Gehalt an $(R'O)_3SiR$ in der Reaktionsmischung abnimmt und schließlich zu gänzlich ungeordneten Produkten führt, sodass in der Regel der Gehalt an organischen Resten der modifizierten Silicaphasen 40 Mol-% nicht übersteigt. Des Weiteren ist der Anteil der terminalen organischen Gruppen, die in das Porenwandnetzwerk eingebaut werden, allgemein niedriger als es dem Ausgangsgehalt in der Reaktionsmischung entspräche. Diese Beobachtungen können damit erklärt werden, dass ein steigender Anteil an $(R'O)_3SiR$ in der Reaktionsmischung Homokondensationen begünstigt – auf Kosten vernetzender Co-Kondensationen mit den Silicavorstufen. Die Tendenz zu Homokondensationen, die durch die unterschiedlichen Hydrolyse- bzw. Kondensationsgeschwindigkeiten der strukturell verschiedenen Vorstufen verursacht wird, ist ein intrinsisches Problem bei Co-Kondensationen. Ferner kann ein steigender Beladungsgrad an eingebauten organischen Gruppen eine Reduzierung der Porendurchmesser, Porenvolumina und spezifischen Oberflächen zur Folge haben. Darüber hinaus kann bei der Verwendung von monosilylierten Verbindungen, die große bzw. voluminöse organische Reste R beinhalten die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase gestört werden oder sogar ganz unterdrückt werden, weshalb in diesen Fällen eine mesoskopische Ordnung ausbleibt.

1.2.3. Erzeugung periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs)

Die ersten beiden (Pfropfung und Co-Kondensation) der drei möglichen Routen zum Aufbau von organisch modifizierten Silicaphasen wurden in dieser Arbeit nicht angewendet, sie wurden jedoch der Vollständigkeit halber beschrieben, um die Konzepte zum Aufbau dieser neuen Materialien zu erläutern. Das Augenmerk dieser

Arbeit lag ausschließlich auf der Synthese von periodisch mesoporösen Organosilicas unter Verwendung von bis-silylierten Vorläuferverbindungen. Daher wird im Folgenden genauer auf diese Syntheseroute eingegangen. Um einen strukturierten Überblick über PMOs zu geben, werden nach einer kurzen und allgemeinen Einführung die bisher literaturbekannten, unterschiedlich modifizierten Materialien anhand der Art der eingesetzten Strukturdirektoren geordnet.

Die Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien durch Hydrolyse und Kondensation von verbrückten Organosilica-Vorstufen des Typs $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ ist schon seit längerem aus der Sol-Gel-Chemie bekannt.^[29,30] Im Unterschied zu den organisch funktionalisierten Silicaphasen, die über die postpräparative oder direkte Synthese erhalten werden, sind hier die organischen Einheiten über zwei kovalente Bindungen in der dreidimensionalen Netzwerkstruktur der Silicamatrix eingebunden und so vollständig homogen in den Porenwänden verteilt. Diese Materialien, die als poröse Aero- oder Xerogele erhalten werden, können große innere Oberflächen von bis zu $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und eine hohe thermische Stabilität aufweisen, haben aber in der Regel völlig ungeordnete Porensysteme mit einer im allgemeinen relativ breiten Porenradienverteilung. Die Übertragung des Konzepts der Synthese reiner Silicamesophasen mithilfe strukturdirigierender Tenside auf die oben genannten bis-silylierten Organosilica-Vorstufen ermöglichte schließlich den Aufbau einer neuen Klasse mesostrukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien – den periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) –, bei denen die organischen Brücken integraler Bestandteil des Silicanetzwerks sind (**Abbildung 7**).

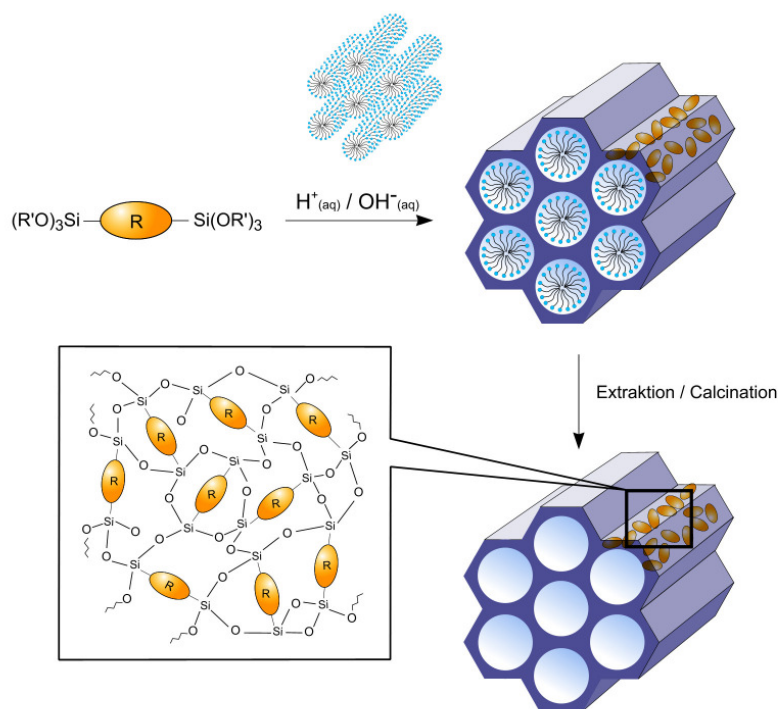


Abbildung 7: Illustration des allgemeinen Synthesewegs von periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs), die aus bis-silylierten organischen Brücken-Einheiten aufgebaut sind; R = organische Brücke.

Im Unterschied zu den amorphen Aero- und Xerogelen zeichnen sich die PMOs durch ein periodisch geordnetes Porensystem und eine sehr schmale Porenradienverteilung aus.

Auf ein grundsätzliches Problem bei der Darstellung von PMOs, dem so genannten Ladungsausgleich (engl. *charge matching*), sei im Folgenden hingewiesen^[*]: Im Gegensatz zu reinen Silicaphasen, die formal durch die Kondensation von $[SiO_4]^{4-}$ -Spezies gebildet werden, handelt es sich im Fall von PMOs um zwei $[SiO_3]^{3-}$ -Silicaspezies, die über eine organische Brücke voneinander getrennt sind. Betrachtet man nun die Vorgänge, die notwendig sind, um sowohl (periodisch) mesoporöse Silicaphasen wie auch (periodisch) mesoporöse Organosilica-Phasen aufzubauen – nämlich das Arrangement des entsprechenden Gerüstmaterials um die

^[*] Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf Umsetzungen im Alkalischen unter Verwendung von kationischen Tensiden, also auf den in Kapitel 1.1. beschriebenen Fall der S^+T^- -Route. Zudem soll hier nur ein kurzes Gedankenexperiment geschildert werden, was aufgrund der Komplexität des Themas bzw. der bisher noch nicht ausreichend untersuchten oder gar nachgewiesenen Vorgänge nur unvollständig beschrieben werden kann.

Micellenoberfläche – so fällt folgendes auf: Die kompakten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Spezies können sich aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte (bedingt durch ihre geringe Größe und ihre vierfach negative Ladung) sehr gut um die Micellenoberfläche formieren. Dabei kommt es zu einer energetisch günstigen „Absättigung“ der positiven Oberflächenladung der Micellen; es findet dadurch also ein guter Ladungsausgleich statt. Im Fall von PMO-Vorläuferverbindungen spielen hier allerdings die „nicht-attraktiven“ Wechselwirkungen zwischen der stark polaren Micellenoberfläche und den üblicherweise unpolaren organischen Brücken eine entscheidende Rolle. Es können zwar auch die den beiden endständigen $[\text{SiO}_3]^{3-}$ -Silicaspezies gegenüberstehenden micellaren Oberflächenladungen „kompensiert“ werden, jedoch trifft das für solche, die den organischen Bestandteilen gegenüberstehen, nicht zu. Dadurch kommt es zu einem energetisch ungünstigen Fall, bei dem quasi freie („nicht-kompensierte“) positive Ladungen auf der SDA-Oberfläche vorhanden sind, was eine geringere Affinität der strukturgebenden Spezies mit dem Gerüstmaterial zur Folge hat und somit die Ausbildung eines Organosilica-Komposit-Materials u.U. hemmt. Dieses Missverhältnis der „abgesättigten“ und „nicht-abgesättigten“ Ladungen und damit auch die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines (geordnet) mesoporösen Organosilicas hängt – genau wie auch die Ladungsdichte der Vorläuferverbindung – direkt von der Länge der organischen Brücke ab. Diese Überlegungen sollen anhand von **Abbildung 8** veranschaulicht werden.

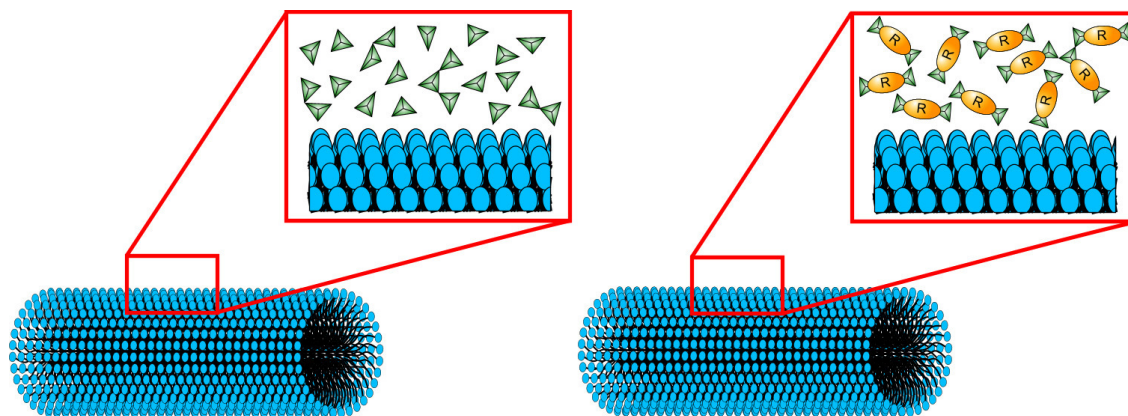
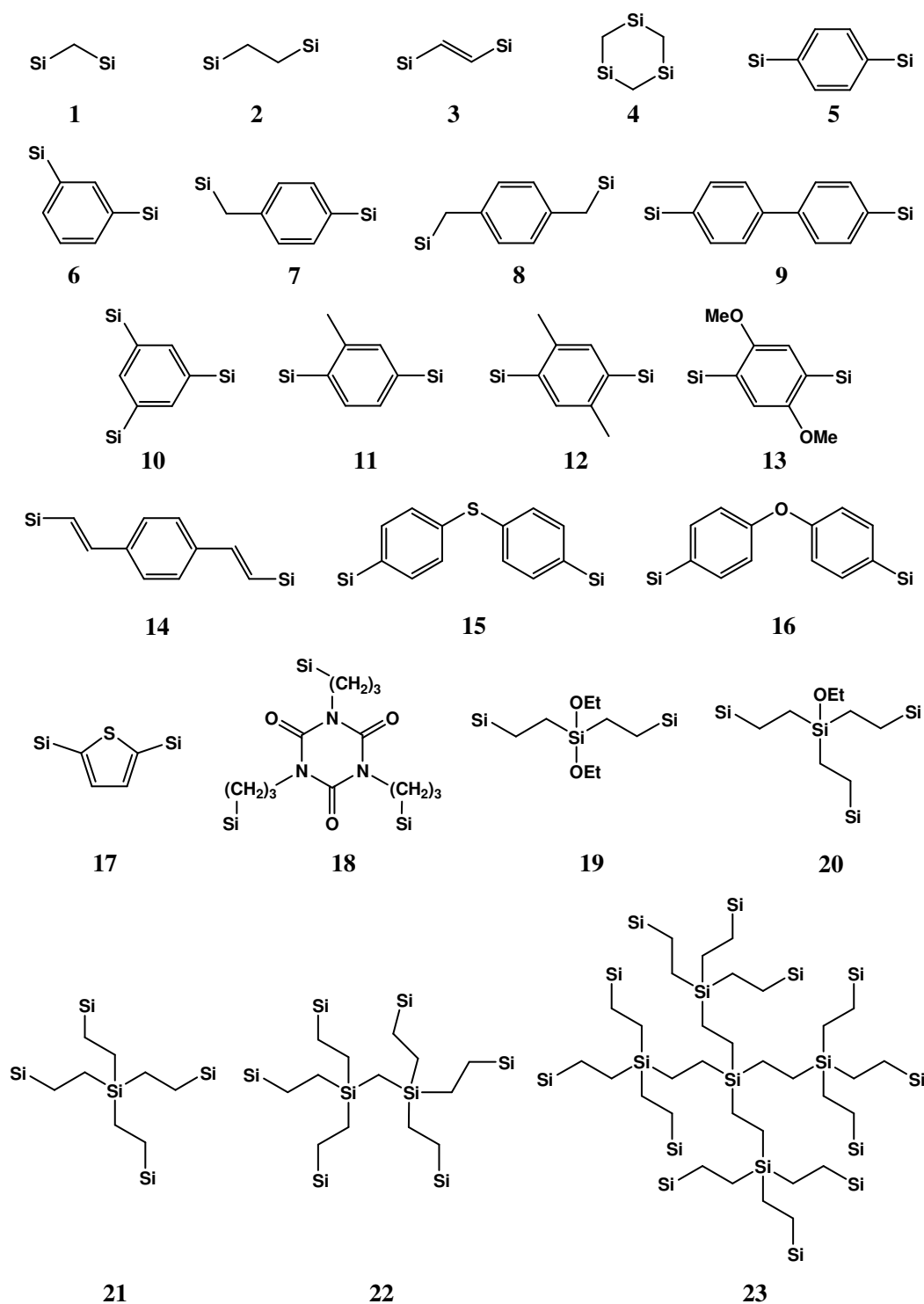


Abbildung 8: Schematische Darstellung der an der Micellenoberfläche ablaufenden Prozesse (S⁺T-Pfad) bei der Bildung reiner Silicaphasen (links, [(SiO₄)⁴⁻]-Spezies grün) bzw. bei der Bildung von PMOs (rechts, [(SiO₃)³⁻]-Spezies grün, verbrückende organische Reste orange). Die linke Abbildung verdeutlicht schematisch den Ladungsausgleich zwischen der positiv geladenen Micellenoberfläche und den negativ geladenen Si-Spezies. Aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte (bedingt durch die geringe Größe und die vierfach negative Ladung) können diese besonders gut durch attraktive Wechselwirkungen die Oberflächenladungen „ausgleichen“. In der rechten Abbildung ist schematisch die Wechselwirkung zwischen der Micellenoberfläche und bis-silylierten PMO-Vorläuferverbindungen gezeigt. Aufgrund der ungeladenen organischen Brücke, die sich in der Mitte des Moleküls befindet, wird die von der Polarität bzw. der Länge des organischen Restes abhängende Ladungsdichte im Vergleich zur reinen Si-Spezies deutlich gesenkt. Es können zwar durch die endständigen (SiO₃)³⁻-Spezies ein Teil der micellaren Oberflächenladungen ausgeglichen werden, jedoch gelingt dies nicht für Kopfgruppen-Ladungen, die den unpolaren organischen Brücken gegenüberstehen. Somit ist der Ladungsausgleich (engl. *charge matching*) in diesen Fällen deutlich schlechter, was ein prinzipielles Problem bei der Darstellung von periodisch mesoporösen Organosilicas darstellt.

1999 war das Geburtsjahr der PMOs (sieben Jahre nach Entdeckung der mesoporösen Silicaphasen, ein Indiz für die oben beschriebenen Schwierigkeiten). In diesem Jahr gelang es gleich drei Arbeitsgruppen, das Synthesekonzept geordneter mesoporöser reiner Silicaphasen mittels Strukturierung durch ionische Tenside auf Organosilica-Hybridphasen zu übertragen, indem sie mit organischen Einheiten verbrückte dipodale Alkoxysilane [(RO)₃Si-R'-Si(OR)₃] als Vorstufen nutzten.^[31,32,33] Eine Übersicht aller bisher verwendeten Vorstufen findet sich in **Schema 1**.



Schema 1: Übersicht über alle bisher erfolgreich eingesetzten PMO-Precursoren^[*]; endständige Si = Si(OR)₃, R = CH₃, C₂H₅.

^[*] Das deutsche Wort Präkursor leitet sich formal aus dem lateinischen Begriff für Vorläufer (*præ* – vor, *currere* – laufen, eilen) ab. Die englische Übersetzung dafür lautet *precursor*. In der zumeist englischsprachigen Fachliteratur wird dieser Begriff im Sinne einer Vorläuferverbindung oder Vorstufe für ein daraus gebildetes Material verwendet. Im Folgenden wird diese Bedeutung und die englische Schreibweise beibehalten.

Die PMO-Materialien gelten als viel versprechende Kandidaten für eine Reihe von technischen Anwendungen, z.B. im Bereich der Katalyse, Adsorption, Chromatographie, Nanoelektronik oder beim Aufbau von Systemen zur Wirkstoff-Freisetzung (engl. *drug release*).

1.2.3.1. Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels ionischer Tenside

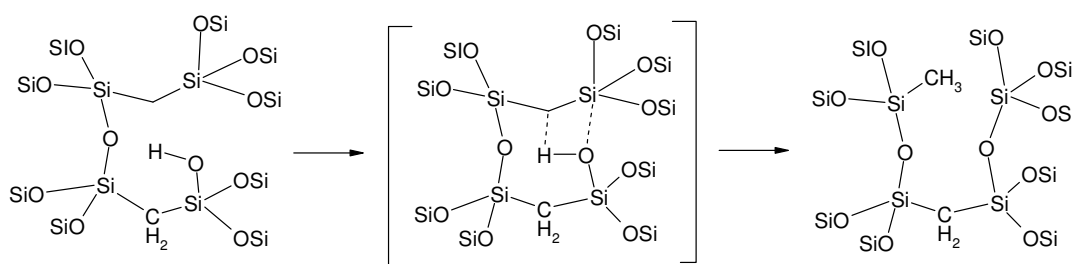
Die am häufigsten verwendeten Verbindungen der Klasse ionischer strukturdirigierender Agentien sind Bromid- und Chloridsalze langkettiger Alkyltrimethylammoniumverbindungen und die entsprechenden Salze langkettiger Alkylpyridiniumderivate [Hexadecyltrimethylammoniumbromid/-chlorid (CTAB/CTAC), Octadecyltrimethylammoniumbromid/-chlorid (OTAB/OTAC), Hexadecylpyridiniumbromid/-chlorid (CPB/CPC)]. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel, pH-Wert usw.) und in Gegenwart der Organosilica-Vorstufe unterliegen diese Tenside einem Selbstorganisationsprozess, der zur Bildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase führt. Die Hydrolyse und Kondensation der Vorstufe in dieser Phase ergibt das geordnete, periodische Hybridmaterial, das nach Entfernen des Tensids zugängliche Poren einheitlicher Größe und Gestalt aufweist (**Abbildung 7**).

Inagaki und Mitarbeitern^[31] gelang die Herstellung eines neuen organisch-anorganischen Hybridmaterials durch die Umsetzung von 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan (BTME, **2**) unter basischen Bedingungen in Gegenwart von OTAC als SDA. Die Symmetrie der Porenanordnung war dabei abhängig vom Mischungsverhältnis der Komponenten in der Reaktionsmischung. Es wurden sowohl Materialien mit 2D-hexagonaler als auch solche mit 3D-hexagonaler Periodizität erhalten. Stickstoff-Physisorptionsmessungen ergaben spezifische Oberflächen von $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Porendurchmesser von 3,1 nm für die 2D-hexagonal geordneten Porensysteme bzw. $1170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Porendurchmesser von 2,7 nm für die 3D-hexagonalen Systeme. ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen zufolge wurden die Si-C-Bindungen während der Synthese nicht gespalten. Beide Materialien zersetzten sich erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C. Im selben Jahr berichtete die Arbeitsgruppe von Ozin über die Synthese eines PMOs, das eine ungesättigte organische Brücke enthält.^[33] Die Arbeitsgruppe

verwendete 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethen (**3**) als Vorstufe, die in Gegenwart von CTAB als SDA in basischem Milieu umgesetzt wurde und erhielt ein Ethen-verbrücktes^[*] PMO-Material mit einem 2D-hexagonal geordneten Porensystem (spezifische Oberfläche $S_{BET} = 640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Porendurchmesser $\varnothing = 3,9 \text{ nm}$). Es wurden Bromierungen durchgeführt, um die Zugänglichkeit zu den in das Silicagerüst eingebauten C=C-Bindungen zu demonstrieren. Elementaranalysen ergaben einen auf den C=C-Bindungsgehalt bezogenen Bromierungsgrad von 10 %. Ungefähr zur gleichen Zeit publizierten auch Stein und Mitarbeiter^[32] die Synthese eines Ethen-verbrückten PMO-Materials, das unter ähnlichen Reaktionsbedingungen und unter Einsatz der gleichen Vorstufe und des gleichen Tensids erhalten wurde. Das Material hatte eine sehr hohe spezifische Oberfläche von ca. $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, zeigte jedoch eine vergleichsweise geringe langreichweitige Ordnung der Poren. Die Untersuchungen mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ließen eher Rückschlüsse auf das Vorhandensein von wurmartigen anstatt strikt parallel zweidimensional-hexagonal angeordneten Poren zu, deren Durchmesser zu $2,2 - 2,4 \text{ nm}$ bestimmt wurde. Ein Bericht jüngeren Datums über die Synthese eines Ethen-verbrückten PMOs stammt von Nakajima *et al.*,^[34] die über die Strukturierung mit OTAC unter basischen Bedingungen ein langreichweitig geordnetes Material mit zweidimensional-hexagonalem Porensystem herstellten. Ebenfalls ein 2D-hexagonales Porensystem basierend auf einem Ethen-verbrücktem PMO mit molekularer Ordnung innerhalb der Porenwände, wurde von Xia *et al.* im Basischen mit CTAB als Tensid durchgeführt.^[35] Der Schwerpunkt dieser Untersuchung lag hierbei auf der Fragestellung welchen Einfluss die Rührgeschwindigkeit während der Hydrolysephase auf die Partikelmorphologie des Hybridmaterials hat. So konnten unter statischen Bedingungen einheitliche, käfigartige Partikel erhalten werden, welche sich aus stäbchenartigen Konglomeraten bildeten. Bei hohen Rührgeschwindigkeiten hingegen konnten große, schwammartige Strukturen aufgebaut werden. Die Zugänglichkeit der Doppelbindungen war unabhängig von der

[*] Die Nomenklatur von PMOs ist noch nicht einheitlich geregelt. Den Gepflogenheiten innerhalb der Forschergemeinde folgend wird mit Ausnahme der Methylenbrücke, bei der die verbrückende organische Einheit korrekt nach den Regeln der IUPAC benannt ist, der Einfachheit halber der Stammmname der entsprechenden Vorstufe auch als Brückenbezeichnung verwendet. Die Tatsache, dass beispielsweise eine Ethan- oder Benzoleinheit (C_2H_6 bzw. C_6H_6) selbstverständlich nicht als verbrückende Komponente auftreten kann, sondern sie dann korrekterweise als Ethylen- bzw. Phenylenbrücke (C_2H_2 bzw. C_6H_4) zu bezeichnen wäre, mag in dieser Hinsicht unglücklich erscheinen. Da aber im angloamerikanischen Sprachraum z.B. das Ethenmolekül überwiegend als „ethylene“ bezeichnet wird, wird mit dieser Vorgehensweise die Verwechslungsgefahr minimiert.

Morphologie gegeben und konnte durch Bromierungsexperimente nachgewiesen werden. Ein Ethan-verbrücktes PMO-Material mit kubischer Symmetrie ($Pm\bar{3}n$) (das Analogon unter den mesoporösen reinen Silicaphasen mit gleicher Symmetrie ist SBA-1) wurde erstmals von Guan *et al.*^[36] und Sayari *et al.*^[37] hergestellt, die jeweils BTME (2) als Organosilica-Quelle in Gegenwart von CTAC als SDA in basischem Milieu verwendeten. Die mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersuchte kristallartige externe Morphologie der Partikel wurde als 18-Flächner beschrieben, bestehend aus 6 Quadraten und 12 Sechsecken. Von Sayari und Mitarbeitern^[38] wurde der Einfluss untersucht, den die Kettenlänge des Tensids auf die Synthese von Ethan-verbrückten PMOs hat, wobei die Länge der Kohlenwasserstoffkette zwischen 10 und 18 Kohlenstoffatomen variierte. Des Weiteren verglichen sie zwei unterschiedliche Synthesewege miteinander, wobei der eine als letzten Schritt lediglich eine Alterung bei Raumtemperatur umfasste, während der zweite Syntheseweg eine Hydrothermalbehandlung im Autoklaven bei 95 °C einschloss. Erwartungsgemäß stieg der Porendurchmesser mit zunehmender Länge des Tensids. Die spezifischen Oberflächen folgten hingegen keinem eindeutigen Trend. Mit einer Ausnahme wurden stets PMO-Materialien mit einem zweidimensional-hexagonalen Porensystem erhalten. Die Ausnahme bildete die Probe, die mit CTAC als SDA synthetisiert und hydrothermal behandelt wurde und eine kubische Struktur aufwies. Asefa *et al.* untersuchten anhand eines Methylen-verbrückten PMOs (1, 2D-hexagonales Porensystem, $\varnothing = 3,1$ nm), welche thermisch induzierten Transformationsprozesse in diesem Material bei höheren Temperaturen auftreten können.^[39] Durch kombinierte Thermogravimetrie-(TG)-/NMR-Untersuchungen konnten sie zeigen, dass sich bei Temperaturen oberhalb von 400 °C die verbrückende Methyleneinheit in eine terminal gebundene Methylgruppe umwandelt. Bei diesem Prozess wird eine Si-C-Bindung gespalten, ein Proton von einer Silanolgruppe auf eine benachbarte SiCH₂-Gruppe übertragen und eine neue Si-O-Si-Brücke gebildet – ein Vorgang, der wahrscheinlich hochkonzentriert verläuft (s. **Schema 2**).



Schema 2: Durch Hitze induzierter Umwandlungsprozess in Methylen-verbrückten Organosilicas, bei dem in einem konzertierten Vorgang durch einen Wasserstoff-Transfer von einer benachbarten Silanolgruppe auf eine verbrückende Methyleinheit diese in eine terminale Methylgruppe umgewandelt wird und sich eine neue Si-O-Si-Brücke ausbildet.

Die Synthese von Ethan-verbrückten PMOs gelang auch unter sauren Reaktionsbedingungen ($S^+X^-I^+$ -Route). Ren *et al.*^[40] verwendeten dazu 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE, **2**) als Vorstufe in Gegenwart von CPB als strukturdirigierendem Agens. Dieser Ansatz ergab jedoch nur ein gering geordnetes Material. Allerdings hatten die Produkte relativ große spezifische Oberflächen von $800 - 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (abhängig vom pH-Wert und der Temperatur während der Synthese). TEM-Aufnahmen zufolge lagen überwiegend wurmartige Kanäle vor. Inwieweit die Ethanbrücken unter den Synthesebedingungen vollständig intakt blieben, ist nicht völlig geklärt, wird jedoch von den Autoren auf der Basis IR-spektroskopischer Untersuchungen so postuliert. Einen interessanten Ansatz zur Synthese von PMOs mit chiralen organischen Brücken wurde von Polarz *et al.* durchgeführt.^[41] Hierbei wurde ausgehend von BTME (**3**), also einem Ethen-verbrückten Precursor, in einer Hydroborierungsreaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit eines chiralen Rhodium-Katalysators ein bis-silyliertes chirales Boran erzeugt.

Dieses Boran diente nun als Vorläuferverbindung, welche in Gegenwart von CTAB als SDA in alkalischer Lösung umgesetzt werden konnte. Durch Zugabe eines Oxidationsmittels zur alkalischen Tensid-Precursor-Lösung konnte der Borylrest oxidativ abgespalten werden, wobei sich simultan dazu eine flüssigkristalline Phase ausbildete. Das erhaltene PMO – die organische Brücke besteht nach dieser Prozedur aus einem Ethan-Grundkörper mit einer Hydroxylfunktionalität an einem asymmetrischen C-Atom – zeigte eine spezifische Oberfläche von $1093 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einem mittleren Porendurchmesser von 2,9 nm. Ein direkter Nachweis, dass es sich bei dem erhaltenen Hybridmaterial um ein chirales PMO handelt, wurde nicht beschrieben.

Die Autoren gehen jedoch aufgrund der relativ milden Synthesebedingungen von keinem Abbau bzw. keiner Racemisierung der chiralen Vorläuferverbindung aus, so dass sich das Chiralitätszentrum auch im Hybridmaterial wiederfinden sollte.

1.2.3.1.1. Aromatische PMOs

Alle bisher beschriebenen PMOs enthalten lediglich gesättigte aliphatische Brücken oder Ethenbrücken. Interessanterweise besteht die längste Kohlenwasserstoffkette der Organosilica-Vorstufen, die periodisch geordnete mesoporöse Materialien ergeben, aus gerade einmal zwei Kohlenstoffatomen – ein klarer Hinweis darauf, dass die organische Brücke nicht zu flexibel sein darf, möchte man echte PMO-Materialien und nicht ungeordnete Hybridmaterialien erhalten. Diese Voraussetzung wird von (hetero)aromatischen Verbindungen erfüllt, weshalb es zahlreiche Versuche gab, aromatische Brücken und damit gleichermaßen eine Art von Funktionalität in PMOs einzubringen. Die erste Synthese von PMO-Materialien mit aromatischen Brücken gelang Yoshina-Ishii *et al.*^[42] bereits 1999. Sie verwendeten 1,4-Bis(triethoxysilyl)-benzol (BTEB, **5**) und 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET, **17**) als Vorstufen in Gegenwart von CTAB als strukturdirektierendem Agens. Interessanterweise führten ammoniakalische Synthesebedingungen zu Si-C-Bindungsbrüchen, sodass lediglich Reaktionsprodukte erhalten wurden, in denen nahezu sämtliche organische Brücken abgespalten waren. Einzig milde saure Bedingungen, unter Verwendung von Hexadecylpyridiniumchlorid als SDA, führten zu gut geordneten Produkten ($\varnothing = 2,0$ nm) mit hoher struktureller Integrität der organischen Brücken, wenngleich Si-C-Bindungsspaltungen nicht gänzlich vermieden werden konnten. Temtsin *et al.*^[43] stellten die aromatischen Vorstufen 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-methylbenzol (**11**), 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2,5-dimethylbenzol (**12**) und 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2,5-dimethoxybenzol (**13**) durch Grignard-Reaktionen der entsprechenden bromierten Verbindungen mit Chlortriethoxysilan her und konnten daraus PMO-Materialien gewinnen. Sie verwendeten Hexadecylpyridiniumchlorid als SDA unter sauren Reaktionsbedingungen und versetzten die Reaktionsmischungen nach Neutralisation mit Ammoniumfluorid, das als Katalysator fungierte. Sie erhielten 2D-hexagonal strukturierte Produkte mit Porendurchmessern von 2,3 nm und spezifischen Oberflächen zwischen 560 und 1100 m² g⁻¹. Thermogravimetrische Analysen ergaben, dass sich die Arylbrücken erst bei Temperaturen oberhalb von 360 °C vom Silicagerüst abspalten.

1.2.3.1.2. PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden

Mittlerweile ist auch eine Reihe von PMO-Materialien bekannt, die neben den periodisch angeordneten Mesoporen auch eine kristallähnliche Organisation der organischen Brücken innerhalb der Porenwände zeigen. Dies bedeutet, dass die Molekülschwerpunkte oder die Inversionszentren der organischen Brücken eine langreichweitige Ordnung aufweisen, die Brücken selbst jedoch wegen der freien Drehbarkeit der Si-C-Bindung um die Moleküllängsachse wechselnde Orientierungen in Bezug auf die angrenzenden Silicaschichten einnehmen und damit keine strenge Translationssymmetrie aufweisen. **Abbildung 9** zeigt die Synthese von PMOs mit kristallähnlich aufgebauten Porenwänden.

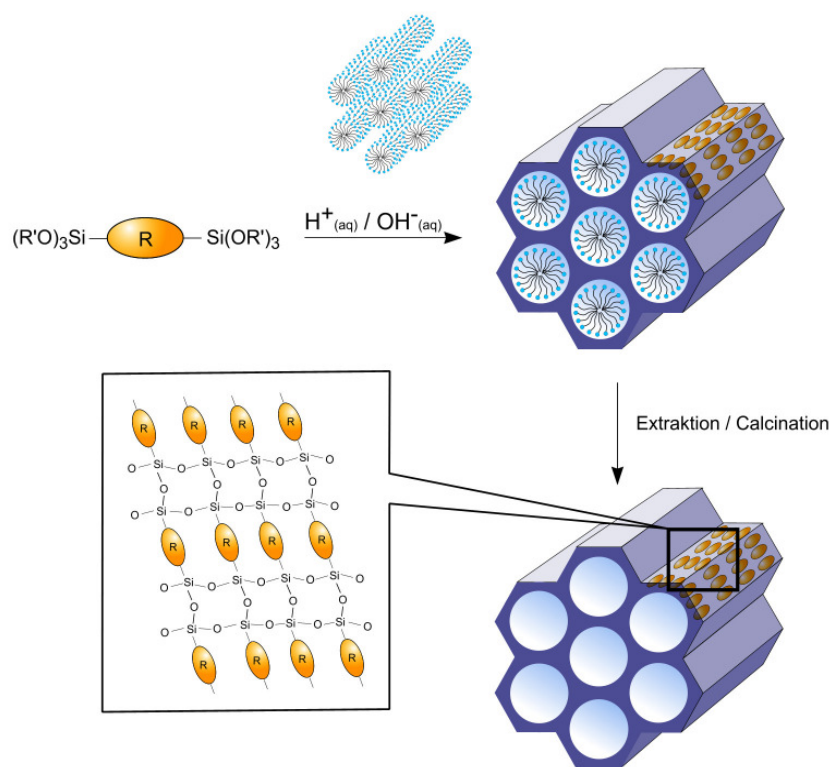


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Synthese von PMOs mit einer kristallähnlichen Anordnung der verbrückenden organischen Einheiten R in der Porenwand. Diese Darstellung ist idealisiert: die Brücken können leicht gegeneinander verkippt oder verdreht sein.

Die erste Veröffentlichung über PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden stammt von Inagaki *et al.*,^[44] die wie Yoshina-Ishii *et al.* (BTEB, 5) in Gegenwart von OTAC unter basischen Bedingungen einsetzten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Benzol-verbrückten PMOs zeigte außer den Reflexen, die der hochgeordneten

zweidimensional-hexagonalen Mesophase ($p6mm$) zugeordnet wurden, vier zusätzliche Reflexe (001, 002, 003, 004) im Weitwinkelbereich ($2\theta > 10^\circ$), die auf eine Periodizität von $7,6 \text{ \AA}$ auf molekularer Skala hinweisen. Diese kristallähnliche Organisation der organischen Brücken innerhalb der Porenwände (ein Modell der Porenwand ist in **Abbildung 10** gezeigt) wurde durch hochaufgelöste TEM-Aufnahmen bestätigt, die zahlreiche Gitterbeugungslinien (engl. *lattice fringes*) entlang der Porenachse zeigten, die ebenfalls einen Abstand von $7,6 \text{ \AA}$ aufwiesen. Das Produkt ($S_{\text{BET}} = 818 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 3,8 \text{ nm}$) war thermisch bis zu 500°C stabil.

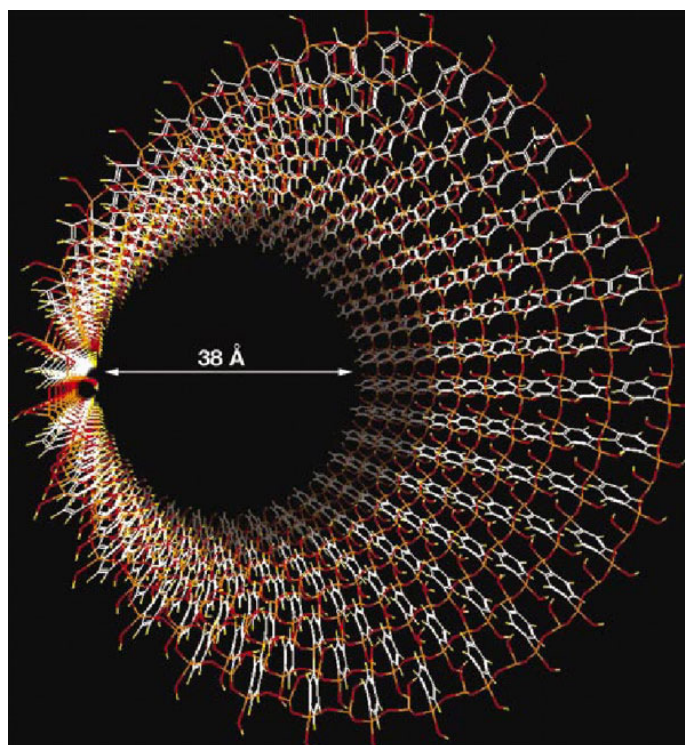


Abbildung 10: Modell der Porenoberfläche eines mesoporösen Benzol-verbrückten Organosilicas. Die Benzolmoleküle sind kreisförmig entlang der Pore angeordnet und eingebettet zwischen die auf beiden Seiten angrenzenden Silicaschichten. Das Silica ist an der Porenoberfläche mit Silanol-Gruppen abgesättigt. Die Benzol- und Silica-Schichten sind alternierend entlang der Porenachse mit einem Abstand von $7,6 \text{ \AA}$ angeordnet; Silicium orange, Sauerstoff rot, Kohlenstoff weiß, Wasserstoff gelb. (Abbildung übernommen aus ^[42])

1,4-Benzol-verbrückte PMO-Materialien mit kristallähnlich aufgebauten Porenwänden wurden auch von Bion und Mitarbeitern synthetisiert.^[45] Durch die Variation der Länge der Kohlenwasserstoffkette ($\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{18}$) der eingesetzten Trimethylammonium-halogenidtside konnten die Porendurchmesser der Produkte zwischen $2,3$ und $2,9 \text{ nm}$

verändert werden. Ein weiteres aromatisches PMO-System, das sowohl periodisch geordnete Mesoporosität als auch eine Periodizität auf molekularer Ebene zeigt, synthetisierten Kapoor *et al.*, indem sie 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP, **9**) als Organosilica-Quelle verwendeten und in Gegenwart von OTAC unter basischen Bedingungen umsetzten.^[46] Das erhaltene Material ($S_{BET} = 869 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 3,5 \text{ nm}$) zeigte aufgrund der Ordnung der Mesoporen einen Reflex im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms sowie fünf zusätzliche Reflexe im höheren Winkelbereich, die durch die kristallgleiche Anordnung der Biphenyleinheiten innerhalb der Porenwand hervorgerufen wurden. Die aus dem Diffraktogramm abgeleitete Periodizität der organischen Brücke von $11,6 \text{ \AA}$ wurde durch einen entsprechenden Abstand der Gitterbeugungslinien in den HR-TEM-Aufnahmen bestätigt. Jüngst wurde die Reihe der Organosilica-Vorstufen, die PMO-Produkte mit einem kristallähnlichen Arrangement der organischen Brücken ergeben, durch Arbeiten von Sayari und Wang^[47] um einen Vertreter erweitert. Sie setzten 1,4- Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB, **14**) als Vorstufe im Basischen mit OTAC um und erhielten zweidimensional-hexagonale PMO-Materialien, die kristallähnliche Porenwände aufweisen. Damit gelang zugleich erstmals die Synthese eines PMOs mit einer Brücke, deren Konjugation über den Benzolkern hinausgeht. Zudem ließen sich mit dieser Vorstufe in einem konventionellen Sol-Gel-Prozess (ohne Zusatz von SDAs) Materialien erhalten, die zwar erwartungsgemäß keine mesoskopische Ordnung aufwiesen, jedoch interessanterweise Periodizität auf der molekularen Ebene zeigten.

Die Synthese aromatischer PMOs mit einer kristallgleichen Organisation der organischen Brücken innerhalb der Porenwände beschränkt sich nicht auf symmetrisch substituierte Vorstufen, wie Kapoor *et al.* durch die Umsetzung des nichtsymmetrischen 1,3-Bis(triethoxysilyl)benzols (**6**) zum PMO-Produkt demonstrierten.^[48] Es ist bemerkenswert, dass mesoporöse Materialien mit Ethan- oder Methylenbrücken keine Periodizität auf molekularer Ebene aufweisen, auch wenn sie hochgeordnete Mesostrukturen haben. Gleichwohl beobachtete die Arbeitsgruppe um Corriu^[49,50] ein Organisationsphänomen in isotropen Lösungen starrer, stäbchenförmiger, vorwiegend aromatischer oder heteroaromatischer Organosilica-Vorstufen, die nach einem Sol-Gel-Prozess ohne SDA anisotrope Domänen aufwiesen, d. h. Domänen, in denen die organischen Einheiten jeweils um eine Vorzugsrichtung zueinander ausgerichtet waren; dies wurde durch Doppelbrechung der erhaltenen nichtporösen Materialien

nachgewiesen. Daraus ergab sich die Frage, wie und in welchem Ausmaß die Selbstorganisation des SDA die Bildung der Periodizität auf molekularer Ebene begünstigt oder ob die Micellenbildung (mit der sich anschließenden Aggregation der Vorstufen) einerseits und die kristallgleiche Anordnung der organischen Brücken andererseits zwei voneinander unabhängige Prozesse sind.^[*] Diese Frage ist noch nicht vollständig beantwortet, allerdings konnten Morell *et al.*^[51] anhand von *in-situ*-SAXS-Messungen (mit Synchrotronstrahlung) während des Bildungsprozesses von Biphenyl-verbrücktem PMO (in basischem Milieu, OTAC als SDA) zeigen, dass Mesophase und Periodizität innerhalb der Porenwand während der Hydrothermalbehandlung simultan in einem vermutlich hochkooperativen Prozess gebildet werden. Nach der Bildung von zunächst kugelförmigen Micellen erscheinen und wachsen im Diffraktogramm zeitgleich die Reflexe, die durch die Bildung der Mesophase/Mesoporen (Kleinwinkelbereich) verursacht werden, und jene, die der Periodizität auf molekularer Ebene zuzuschreiben sind.

1.2.3.2. Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels nichtionischer Tenside

1.2.3.2.1. PMOs mit großen Poren

Nach den ersten Berichten über PMO-Synthesen gab es viele Versuche, den Porendurchmesser dieser Materialklasse zu vergrößern, gerade auch im Hinblick auf potenzielle Anwendungen, etwa im Bereich der Katalyse, Sorption oder Wirt-Gast-Chemie. Die Porendurchmesser der bisher durch Strukturdirigierung mittels ionischer Alkylammoniumtenside (mit Kettenlängen von C₁₂ bis C₂₀) hergestellten PMOs waren beschränkt auf den Bereich zwischen 2 und 5 nm. Diese Limitierung konnte schließlich durch die Verwendung nichtionischer Triblockcopolymere wie P123[®] (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), F127[®] (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) oder B50-6600 (EO₃₉BO₄₇EO₃₉) als SDA in saurem Milieu überwunden werden (EO=Ethylenoxid, PO=Propylenoxid, BO=Butylenoxid). Diese Triblockcopolymere waren zuvor schon bei der Synthese großporiger mesoporöser reiner Silicaphasen wie SBA-15 (*p6mm*), SBA-16 (*Im $\bar{3}m$*) und FDU-1 (*Fm $\bar{3}m$*) verwendet worden.^[52,53,54,55] Die Synthese verläuft bei Verwendung nichtionischer

[*] Genauere Untersuchungsergebnisse die sich mit dieser Fragestellung befassen werden im Kapitel 5.2.2.1. Abschnitt B gezeigt.

Tenside im sauren Milieu über den $S^+X^-I^+$ -Pfad (Abbildung 3). Der erste Bericht von einer Synthese großporiger PMOs mittels Strukturierung durch Triblockcopolymere stammt von Muth *et al.* aus dem Jahr 2001.^[56] Mit BTME (**2**) als Vorstufe und P123[®] als supramolekularem Templat wurde in saurem Milieu das entsprechende Ethan-verbrückte Silica synthetisiert, das eine SBA-15-analoge 2D-hexagonale Porenstruktur aufwies ($S_{BET} = 913 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 6,5 \text{ nm}$). BTME (**2**) und P123[®] verwendeten auch Burleigh *et al.*,^[57] wobei sie die Reaktionsmischungen jedoch zusätzlich mit unterschiedlichen Mengen des Quelladditivs 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB, Mesitylen) versetzten. Mit steigender Konzentration an TMB stieg der Porendurchmesser sukzessive von 6 auf bis zu 20 nm, während sich die Porenstruktur von wurmartigen Motiven zu einer hexagonalen Anordnung von kugelförmigen Poren wandelte. Der Ordnungsgrad dieser durch Triblockcopolymere strukturierten Materialien lässt sich durch Zugabe anorganischer Salze wie NaCl zur Reaktionsmischung verbessern. Die Salze haben einen spezifischen Effekt auf die Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Kopfgruppen der Tenside und den anorganischen Spezies (s. Kapitel 1.1.). Auf diese Weise konnten Guo *et al.*^[58] ein hochgeordnetes großporiges ($\varnothing = 6,4 \text{ nm}$) Ethan-verbrücktes PMO mit zweidimensional-hexagonaler Symmetrie ($p6mm$) gewinnen. Bao *et al.*^[59,60,61] untersuchten den Einfluss des Mischungsverhältnisses von Organosilica-Vorstufe und P123[®] sowie den Effekt der Säurekonzentration bei der Synthese von Ethan-verbrückten PMOs auf den Grad struktureller Ordnung und die externe Morphologie der Produkte. Durch die Optimierung der Syntheseparameter konnten sie hochgeordnete Materialien erhalten, ohne dabei anorganische Salze zusetzen zu müssen. Anders als bei den entsprechenden reinen Silicaphasen hingen die Poreneigenschaften und Partikelmorphologien der Ethan-verbrückten PMOs stark von der Säurekonzentration in der Polymerlösung ab. Zhu *et al.*^[62] berichteten von der Synthese einer großporigen Ethan-verbrückten Silicaphase über den TLCT-Ansatz. Sie verwendeten dazu eine aus dem binären P123[®]/Wassergemisch gebildete lyotrope Flüssigkristallphase als SDA, der die Vorstufe zugesetzt wurde, und erhielten gut geordnete monolithische 2D-hexagonale PMO-Materialien ($S_{BET} = 957 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 7,7 \text{ nm}$). Die Synthese von zweidimensional-hexagonalem ($p6mm$) Ethan-verbrücktem Silica mit großen Poren gelang, wie Cho *et al.* berichteten, auch mithilfe des Triblockcopolymers Poly(ethylenoxid)-poly(DL-milchsäure-co-glycolsäure)-poly(ethylenoxid) (EO₁₆(L₂₈G₃)-EO₁₆; LGE53) als SDA.^[63] Das Produkt wies eine große hydrothermale Stabilität auf: Selbst nach einer 25-tägigen hydrothermalen Behandlung

in siedendem Wasser blieb die strukturelle Integrität des Materials fast vollständig erhalten. Die zum Vergleich unter denselben Bedingungen synthetisierte reine Silicaphase sowie ein mittels OTAC synthetisiertes Ethan-verbrücktes PMO verloren hingegen bereits nach einer 48- bzw. 24-stündigen Hydrothermalbehandlung ihre mesoskopische Ordnung. Bei der Strukturierung von großporigen PMOs mittels P123® werden normalerweise zweidimensional-hexagonale Phasen erhalten. Verwendet man stattdessen F127 oder B50-6600 als SDA, sind unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auch großporige PMOs mit kubischer Struktur zugänglich. Einige Autoren versprechen sich von einer dreidimensionalen Porenstruktur einen Vorteil im Hinblick auf katalytische Anwendungen, da sie einen effizienteren Stofftransport gewährleisten sollte – eine Aussage, die allerdings erst noch bewiesen werden muss. Cho *et al.*^[64] versuchten, ein dem SBA-16 analoges Ethan-verbrücktes Silica durch Co-Kondensation von BTEE (**2**) und TEOS in Gegenwart des Triblockcopolymers F127 zu synthetisieren, mussten jedoch feststellen, dass nur dann Produkte kubischer Struktur erhalten wurden, solange der BTEE-Gehalt nicht mehr als 10 Gew.-% betrug. Guo *et al.*^[65] waren die ersten, die ein reines, großporiges Ethan-verbrücktes Silica mit kubischer Symmetrie ($\text{Im}\bar{3}m$) herstellten ($S_{\text{BET}} = 989 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 9,8 \text{ nm}$). Sie verwendeten BTME (**2**) als Organosilica-Vorstufe und F127 als SDA in saurem Milieu unter Zusatz von K_2SO_4 , um die Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen des Triblockcopolymers und der Organosilica-Spezies zu erhöhen. Ohne den Zusatz von K_2SO_4 wurden lediglich amorphe gelartige Substanzen erhalten. Ein weiteres Ethan-verbrücktes Silica mit kubischer Symmetrie und bis zu 10 nm großen käfigartigen Poren, ähnlich der Struktur der reinen Silicaphase FDU-1, wurde von Matos *et al.*^[66] synthetisiert, wobei das stärker hydrophobe Triblockcopolymer B50-6600 ($\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$) als Templat genutzt wurde. Ein hochgeordnetes Ethan-verbrücktes PMO-Material mit einem $\text{Fm}\bar{3}m$ symmetrischen käfigartigen Porensystem ($S_{\text{BET}} = 796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 5,6 \text{ nm}$) wurde von Zhao *et al.* unter Verwendung von BTME (**2**) und F127 unter sauren Bedingungen durch Zusatz von KCl hergestellt.^[67] Mit demselben Precursor konnten Zhou *et al.* ebenfalls unter der Verwendung von F127 als SDA und KCl als Zusatz im Säuren ein hochgeordnetes kubisches Porensystem mit $\text{Fm}\bar{3}m$ Symmetrie erzeugen. Ihnen gelang es jedoch darüber hinaus durch die Beimischung von Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) als Quelladditiv zur Reaktionsmischung und bei niedrigeren Temperaturen die Mesoporen deutlich zu vergrößern. So konnten PMOs mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 14,7 nm (S_{BET} zwischen 520 und 820

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) dargestellt werden.^[68] Die meisten literaturbekannten PMOs mit großen Poren sind Ethan-verbrückte Materialien, was an der guten kommerziellen Verfügbarkeit der entsprechenden Vorstufen BTME und BTEE (**2**) liegen dürfte. Bedauerlicherweise bietet die Ethanbrücke nur wenige Möglichkeiten zu weitergehenden chemischen Modifizierungen. Jedoch gelang es vor kurzem Wei *et al.* in einer Co-Kondensationsprozedur mit BTEE (**2**) und 1-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff unter der Verwendung von P123[®] ein PMO mit 2D-hexagonaler Struktur des Porensystems aufzubauen. Sie konnten allerdings nur geordnete Materialien erhalten, wenn der Anteil der Harnstoff-Komponente in der Reaktionsmischung nicht mehr als 20 % betrug. Dann jedoch war es möglich, PMOs mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $560 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ bei einem mittleren Porendurchmesser von 10,1 nm darzustellen.^[69] Ein Beispiel, dass es auch möglich ist, PMOs mit komplexeren organischen Brücken unter sauren Bedingungen und mit P123[®] als Strukturdirektor für große Poren herzustellen, erbrachten Zhang *et al.*^[70] Sie konnten aus einem Isocyanuratderivat (**18**) das entsprechende PMO herstellen, welches eine 2D-hexagonale Porenstruktur ($S_{\text{BET}} = 206 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $\varnothing = 7,2 \text{ nm}$) aufwies und sich darüber hinaus auch mit BTME (**2**) in einer Co-Kondensation zu einem bifunktionellen PMO umsetzen ließ. Daneben konnten basierend auf dem reinen Isocyanuratderivat-verbrückten PMO Platin Nanopartikel innerhalb der Poren des Materials durch Reduktion von Hexachloroplatin(IV)-säure (H_2PtCl_6) erzeugt werden. Nichtsdestotrotz ist bis heute nur über wenige Synthesen großporiger PMO-Materialien mit komplexeren organischen Brücken berichtet worden. Eine weitere Ausnahme stellt die Arbeit von Nakajima *et al.* dar.^[71] Ausgehend von einem Ethen-verbrückten PMO ($S_{\text{BET}} = 652 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $\varnothing = 6,8 \text{ nm}$) konnte hier durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien eine kovalent gebundene organische Brücke an der Porenoberfläche erzeugt werden, welche durch eine nachgelagerte Sulfonierungsprozedur so funktionalisiert werden konnte, dass sich das resultierende Material als Festphasenkatalysator für Veresterungen von Essigsäure eignete. Das erste rein aromatische PMO, ein Benzol-verbrücktes, konnte von Goto und Inagaki^[72] hergestellt werden. Sie erhielten ein gut geordnetes Material zweidimensional-hexagonaler Symmetrie ($S_{\text{BET}} = 1029 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $\varnothing = 7,4 \text{ nm}$). Dieses zeigte allerdings im Bereich höherer Winkel im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Reflexe und wies somit keine kristallähnlichen Porenwände auf, im Unterschied zu den entsprechenden Benzol-verbrückten Silicas, die im Basischen in Gegenwart von Alkylammoniumtensiden synthetisiert wurden. Die thermogravimetrische Analyse

ergab, dass das Material bis 550 °C stabil war und damit die mithilfe von Alkylammoniumtensiden synthetisierten Benzol-verbrückten Silicas um 50 °C übertraf. Sayari und Mitarbeiter^[73] führten eine weitere ungesättigte organische Brücke in großporige PMOs ein. Dabei setzten sie (3) als Vorstufe in Gegenwart von P123[®] ein und gelangten durch den Zusatz von Butanol zur polymeren Reaktionslösung zu gut strukturierten Ethen-verbrückten PMO-Materialien mit engen Porenradienverteilungen ($\varnothing = 8.0$ nm). An diesem PMO durchgeführte Bromierungen ergaben, dass ca. 30 % der Ethenbrücken für chemische Reaktionen zugänglich waren. Unlängst berichteten Morell *et al.*^[74] über die Synthese eines hochgeordneten Thiophen-verbrückten, an Luft bis zu Temperaturen von 400 °C stabilen PMO-Materials mit SBA-15-analoger Mesostruktur ($S_{BET} = 550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 5 - 6$ nm). Anders als beim Arbeiten unter alkalischen Bedingungen, das zu einem hohen Ausmaß von Si-C-Bindungsbrüchen führt, wurden unter den angewendeten, stark sauren Bedingungen weniger als 4 % der Si-C-Bindungen gebrochen, wie durch ²⁹Si-MAS-NMR- und Raman-Spektroskopie gezeigt wurde. Interessanterweise ist die verbrückende Thiophengruppe der bisher einzige Heteroaromat, der in PMO-Materialien eingebaut werden konnte. Erst kürzlich gelang es Yang und Sayari im Säuren mit P123[®] als Strukturdirektor und einem Zusatz von Butanol zur Reaktionsmischung ein PMO mit molekularer Ordnung innerhalb der Porenwände zu erzeugen.^[75] Sie verwendeten 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl als Precursor und erhielten Materialien, die je nach Synthesebedingungen (mit unterschiedlichen Hydrothermalbehandlungszeiten bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen) Porendurchmesser von ca. 6 nm und spezifische Oberflächen von ca. 750 m² g⁻¹ aufwiesen. Anhand der Reflexe im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms konnte belegt werden, dass es so nun zum ersten Mal möglich war, auch unter sauren Bedingungen ein mesoskopisch und molekular geordnetes Hybridmaterial herzustellen.

1.2.3.2.2. PMOs mit kleinen Poren

Im Jahr 2002 wurde eine weitere viel versprechende Syntheseroute für PMO-Materialien entwickelt, bei der als strukturdirektierende Agentien nichtionische Polyoxyethylenalkylether wie Polyoxyethylen-(10)-hexadecylether (C₁₆H₃₃(EO)₁₀OH) oder Polyoxyethylen-(10)-stearylether (C₁₈H₃₇(EO)₁₀OH) (Brij[®] 56 bzw. Brij[®] 76) zum Einsatz kommen, die aus hydrophoben Kohlenwasserstoffketten und hydrophilen

Poly(ethylenoxid)-Blöcken zusammengesetzt sind. Wie die Triblockcopolymere werden die Brij[®]-Tenside in saurem Milieu eingesetzt, wobei die Synthesen ebenfalls dem $S^+X^-I^+$ -Pfad folgen. Dieser führt generell zu höheren Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Vorstufe, höheren Produktausbeuten und tendenziell zu dickeren Porenwänden, die in Bezug auf die thermische Stabilität wünschenswert sein können. Die Vorteile der Brij[®]-Tenside gegenüber den Triblockcopolymeren sind, dass sie billig, ungiftig und biologisch abbaubar sind. Allerdings sind die Porendurchmesser der mit Brij[®]-Tensiden herstellbaren PMO-Materialien auf ca. 5,5 nm beschränkt; die Werte für die spezifischen Oberflächen sind entsprechend höher. Burleigh *et al.*^[76] berichteten über die Synthese von Ethan-verbrückten PMOs, die mithilfe von Brij[®] 56 und Brij[®] 76 unter starker Variation der Säurekonzentration strukturiert wurden. Die mit Brij[®] 76 synthetisierten PMOs wiesen ein hochgeordnetes zweidimensional-hexagonales ($p6mm$) Porensystem mit Porendurchmessern zwischen 4,3 und 4,5 nm auf; der Ordnungsgrad der mit Brij[®] 56 hergestellten Produkte fiel geringer aus, und die Porendurchmesser lagen entsprechend der kürzeren Alkylkette bei etwas niedrigeren Werten von 3,6 – 3,9 nm. Alle Produkte hatten spezifische Oberflächen von ca. $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Interessanterweise erwiesen sich der Ordnungsgrad und die Symmetrie der Mesostruktur als nahezu unabhängig von der Säurekonzentration; zum Vergleich: Ethan-verbrückte PMOs, die mit CTAC im Sauren synthetisiert wurden, hatten einen sehr niedrigen Ordnungsgrad, und Änderungen des pH-Werts wirkten sich signifikant auf die resultierende Mesophase aus. In einer weiteren Arbeit stellten Burleigh *et al.*^[77] ein neues Brij[®] 76-basiertes Verfahren zur Synthese von langreichweitig geordneten zweidimensional-hexagonalen PMO-Materialien vor, darunter Methylen-, Ethan-, Ethen- und Benzol-verbrückte. Diese Materialien zeichneten sich durch eine erhebliche mechanische und hydrothermale Stabilität aus, die sogar jene der reinen Silicaphasen übertraf, welche unter denselben Bedingungen zum Vergleich synthetisiert worden waren.^[78] Von Synthesen Brij[®]-strukturierter Ethan-verbrückter PMO-Materialien berichteten auch Hamoudi and Kaliaguine^[79] sowie Sayari und Yang.^[80] Sayari und Mitarbeiter^[65,81] konnten mithilfe von Brij[®]-Tensiden auch gut bis sehr gut geordnete Ethen- und Benzol-verbrückte PMOs erhalten. Das Ethen-verbrückte PMO enthielt gut 20 % mehr zugängliche C=C-Bindungen als das entsprechende Material, das durch die Strukturierung mittels P123[®] gewonnen wurde. Das Benzol-verbrückte PMO mit zweidimensional-hexagonaler Symmetrie zeigte (anders als die im Basischen mit Alkyltrimethylammoniumtensiden

strukturierten, aber ebenso wie die mit P123[®] im Sauren strukturierten Benzolverbrückten PMOs) kein kristallähnliches Arrangement der organischen Brücken innerhalb der Porenwand, wie aus dem Fehlen von Reflexen im höheren Winkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms geschlossen wurde. Die Fourier-transformierten TEM-Aufnahmen gaben laut den Autoren Hinweise auf eine partielle, neuartige Ordnung der Benzoleinheiten, die nicht parallel zur Porenachse ausgerichtet seien, sondern einen Winkel von 57 ° einschlossen.

Hunks und Ozin^[82] synthetisierten unter Verwendung der beiden Organosilica-Quellen Bis-4-(triethoxysilyl)phenylsulfid (**15**) und Bis-4-(triethoxysilyl)phenylether (**16**) in Gegenwart von Brij[®] 76 und kleinen Mengen NaCl 4-Phenylsulfid- und 4-Phenylether-verbrückte PMOs. Die Vorstufen erhielten sie durch Grignard-Reaktionen von TEOS mit den Bromderivaten des 4-Phenylsulfids bzw. -ethers. Das 4-Phenylether-verbrückte Material hatte eine wurmlochartige mesoporöse Struktur, das 4-Phenylsulfid-verbrückte PMO war weniger gut strukturiert, was die Autoren auf eine weniger effiziente Packung der sterisch etwas anspruchsvolleren und rotationseingeschränkten Schwefelbrücke innerhalb der Porenwand zurückführten. Die Porendurchmesser dieser neuen PMO-Materialien bewegten sich zwischen 2 und 3 nm, und die Bestimmung der spezifischen Oberflächen ergab Werte von 637 m² g⁻¹ für das 4-Phenylether- bzw. 432 m² g⁻¹ für das 4-Phenylsulfid-PMO. Beide Produkte waren (an Luft) bis ca. 500 °C stabil und erreichten damit thermische Belastbarkeiten, die mit denen der rigiden Benzol- und Biphenyl-verbrückten PMOs vergleichbar sind. Hunks and Ozin^[83] gelang es außerdem, durch die Strukturierung mit Brij[®]-Tensiden PMO-Materialien mit Arylmethylenbrücken herzustellen, ausgehend von den entsprechenden Organosilica-Vorstufen mit Brücken des Typs 1,4-(CH₂)_nC₆H₄ (n = 0-2; **5**, **7**, **8**) unter saurer Katalyse und dem Zusatz von NaCl. Das 1,4-Benzol-verbrückte PMO war bereits bekannt, die PMOs mit der 4-Benzyl- und *p*-Xylolbrücke wurden hier hingegen zum ersten Mal beschrieben. Alle Produkte zeigten eine zweidimensional-hexagonale Anordnung der Mesoporen bei vergleichsweise beschränkter langreichweitiger Ordnung und Porendurchmesser von 2-3 nm, wobei das *p*-Xylol-verbrückte Material auffällig kleinere Poren, ein beträchtlich geringeres Porenvolumen und kleinere spezifische Oberflächen aufwies. Die thermische Stabilität der Produkte sank mit zunehmender Zahl der Methylenheiten der organischen Brücken, d. h. in der Reihenfolge **5**>**7**>**8**. In einer Veröffentlichung neueren Datums wurde von Nakai *et al.* die Synthese Ethen-

verbrückter PMOs unter der Verwendung von Brij[®] 76 beschrieben.^[84] Die eigentliche Neuerung war jedoch nicht die Synthese des Hybridmaterials oder die nachfolgende Bromierung der C=C-Doppelbindungen sondern vielmehr die daran angeschlossene Substitution des Bromids mit Ethylendiamin. So konnte ein Material erzeugt werden, welches laut der Autoren aufgrund der chelatisierenden Diamin-Funktionalität die Möglichkeit zur Adsorption von Arsenat bietet. Dass die Synthese von PMO-Verbindungen im Unterschied zu den bisher beschriebenen Synthesen auch unter neutralen Bedingungen möglich ist, demonstrierten Zhang *et al.*^[85] Sie synthetisierten zweidimensional-hexagonale Ethan-verbrückte PMOs unter Verwendung von BTME (2) in Gegenwart von Brij[®] 76 als strukturdirigierendem Agens, wobei als Katalysator für die Hydrolyse der Organosilica-Vorstufe geringe Mengen von Fluoridionen zugesetzt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Bildung einer geordneten 2D-hexagonalen Mesostruktur unter neutralen Bedingungen nur durch den Zusatz zweiwertiger anorganischer Salze wie NiCl₂ oder bei Gegenwart des bereits erwähnten Hydrolysekatalysators möglich war. Eine weitere interessante Syntheseroute für PMOs stammt von Kapoor und Inagaki,^[86] die ein aus OTAC und Brij[®] 30 (C₁₂H₂₅(EO)₄OH) bestehendes binäres Tensidgemisch als SDA unter basischen Bedingungen einsetzten. Ausgehend von BTME (2) erhielten sie eine hochgeordnete Ethan-verbrückte Silicaphase ($S_{BET} = 744 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 2,8 \text{ nm}$) mit kubischer Symmetrie ($Pm\bar{3}n$), ähnlich der reinen Silicaphase SBA-1. REM-Untersuchungen ergaben, dass das Material aus Partikeln einheitlicher Größe (5 nm) und wohldefinierter dodekaedrischer Morphologie bestand. Bemerkenswert bei der Synthese war die Sensitivität bezüglich der Zusammensetzung des Tensidgemischs: Das optimale Brij[®] 30/OTAC Verhältnis betrug 15:85 und bereits kleinste Abweichungen davon führten zu sehr schlecht geordneten Produkten.

1.2.3.3. PMOs aus Mischungen zweier unterschiedlicher bis-silylierter Vorstufen

Eine Möglichkeit zur Synthese bifunktioneller PMOs besteht darin, eine Mischung zweier verbrückter Bis(trialkoxysilyl)-Vorstufen in Gegenwart eines SDAs co-kondensieren zu lassen. Die PMOs enthalten dann zwei unterschiedliche organische Brücken, die innerhalb des Gerüsts der Porenwand kovalent gebunden sind. Zhu *et al.* synthetisierten ein Porenwand-funktionalisiertes PMO mit Ethan- und

Propylethylendiaminbrücken.^[87] Sie erhielten es durch die Co-Kondensation von BTEE (2) und Cu(II)-komplexiertem N,N'-Bis((3-trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin (BTSPED), wobei der TLCT-Ansatz (mit P123[®]) gewählt wurde. Der vorgeformte Cu(II)-Komplex wurde gewählt, um die Flexibilität der Ethylendiamin-Gruppierung zu verringern, was sich positiv auf die Bildung einer Mesophase auswirken sollte. Mit einer Steigerung des molaren Verhältnisses von BTSPED zu BTEE (2) von 0,1 auf 0,3 stieg der Porendurchmesser von 11 auf 21 nm an. Die eingelagerten Cu²⁺-Ionen konnten reversibel aus dem Porenwandgerüst entfernt und gegen Zn²⁺-Ionen ausgetauscht werden. Wahab *et al.* berichteten von einem weiteren Versuch, verbrückte Amin-funktionalisierte Ethan-Silicamaterialien durch Co-Kondensation von BTEE (2) und Bis((3-trimethoxysilyl)propyl)amin (BTMSPA) in Gegenwart von CTAB herzustellen.^[88] Bedauerlicherweise erhielten sie bis zu einem Gehalt von 18 Mol-% BTMSPA in der Reaktionsmischung nur schlecht geordnete Materialien, ein zusätzliches Steigern des Amingehalts verschlechterte die Mesostruktur weiter. Ein interessanter Übergang der Mesostruktur dieses Systems wurde von Rebbin *et al.* bei der Co-Kondensation von BTME (2) and BTMSPA in Gegenwart von OTAC bei steigendem BTMSPA-Gehalt in der Ausgangsmischung beobachtet.^[89] Bei Variation des BTME/BTMSPA-Verhältnisses von 90:10 zu 55:45 vollzog sich ein Wechsel von einer 2D-hexagonalen (*p6mm*) zu einer kubischen (*Pm3n*) Mesophase. Noch höhere BTMSPA-Konzentrationen in der Reaktionsmischung führten auch hier zum Zusammenbruch der Struktur. Burleigh *et al.* gelang jüngst die Herstellung einer neuen Familie bifunktioneller PMOs, die Ethan- und Benzolbrücken enthält und mittels Co-Kondensation der entsprechenden verbrückten Organosilane in Gegenwart von Brij[®] 76 erhalten wurde.^[90] Interessanterweise erhielten sie unabhängig vom molaren Verhältnis der beiden Vorstufen in der Ausgangsmischung stets gut geordnete 2D-hexagonale (*p6mm*) Phasen mit nahezu identischen Porositäten. Die Elementaranalyse ergab, dass wegen der unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten stets ein höherer Anteil an Benzoleinheiten in das resultierende Material eingebaut wurde als es ihrem Anteil in der Ausgangsmischung entsprach. Des Weiteren konnten mit dem gleichen Verfahren auch multifunktionelle PMOs hergestellt werden, die bis zu vier verschiedene organische Brücken enthielten, darunter Methylen-, Ethan-, Ethylen und Benzoleinheiten. Kürzlich synthetisierten Jayasundera *et al.* 2D-hexagonale bifunktionelle PMOs, die Benzol- und chelatisierende Ethylendiamin-Brücken enthielten, mit Brij[®] 76 als SDA.^[91] Die erhaltenen Materialien adsorbierten sowohl *p*-

Chlorphenol als auch Cu(II)-Ionen; die Adsorption erfolgte für beide Spezies ebenso effizient aus binären *p*-Chlorphenol/Cu(II)-Lösungen (kein kompetitiver Effekt). Ferner erhöhten sich die Adsorptionsmengen durch die Substitution einer kleinen Menge der Benzolbrücken in den PMO-Porenwänden durch Diethylbenzolfunktionen (5% der entsprechenden Vorstufe) um den Faktor 2,5. Morell *et al.* konnten mit ihren Untersuchungen zur Synthese eines bifunktionellen PMOs, welches aus Thiophen und Benzolbrücken aufgebaut war, zeigen, dass es möglich ist, durch Variation der Einwaage der beiden unterschiedlichen Vorläuferverbindungen in der Polymerlösung auch die Verhältnisse der beiden organischen Brücken im PMO zu steuern.^[92] So konnten bifunktionelle PMOs sowohl Gegenwart von P123[®] als auch mit Brij[®] 76 unter sauren Bedingungen erhalten werden. Das Verhältnis der kovalent eingebundenen Funktionalitäten konnte nach einem Kalibrierungsschritt durch ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen durch Ramanuntersuchungen exakt bestimmt werden. **Abbildung 11** zeigt schematisch den Aufbau eines potentiell bifunktionellen Hybridmaterials, welches durch Mischung zweier unterschiedlicher Vorstufen synthetisiert werden kann.

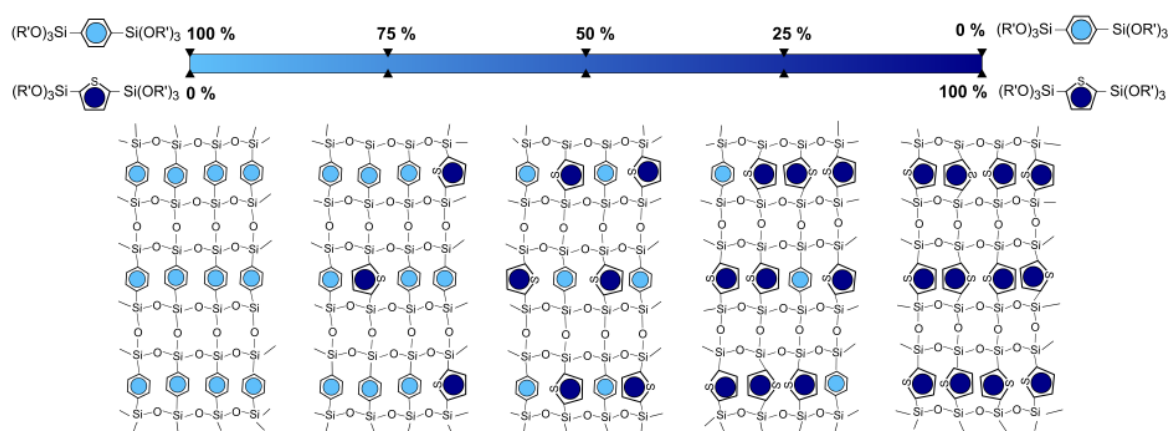
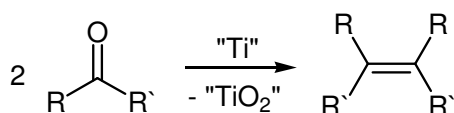


Abbildung 11: Schematisches Modell eines bifunktionellen PMO-Materials, das zwei verschiedene verbrückende organische Gruppen enthält, deren Gehalt frei einstellbar ist (hier: Thiophen dunkelblau, Benzol hellblau).

2. Synthesestrategien zur Herstellung bis-silylierter PMO-Precursoren

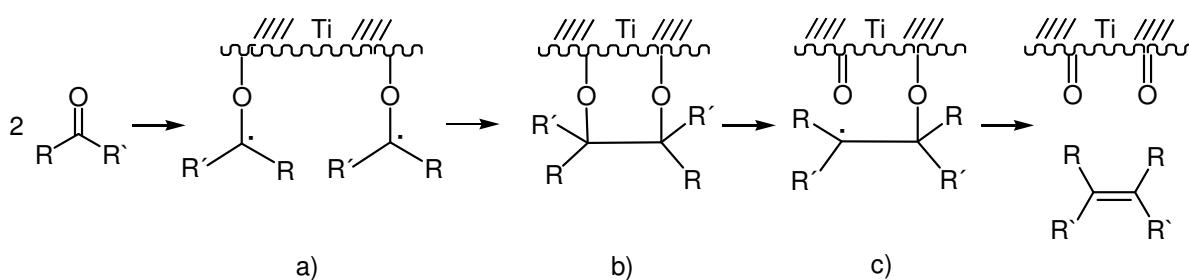
2.1. Synthese von Dibromverbindungen als Vorstufen

Üblicherweise werden für der Synthese von bis-silylierten PMO-Precursoren Dibromverbindungen eingesetzt, die sich, wie im nachfolgenden Abschnitt 2.2 kurz beschrieben wird, gut über unterschiedliche Syntheserouten zu den gewünschten Vorläuferverbindungen umsetzen lassen. Während monobromierte Verbindungen in großer Anzahl kommerziell erhältlich sind, trifft das jedoch nicht im selben Maße auch auf Dibromverbindungen zu. Zwar umfasst die Produktpalette von Chemikalienhändlern eine relativ umfangreiche Sammlung an unterschiedlich funktionalisierten Dibromverbindungen, jedoch lässt sich davon nur ein relativ geringer Teil für die Synthese von bis-silylierten PMO-Precursoren nutzen, da die für gewöhnlich eingesetzten Reaktionswege oftmals nicht ohne weiteres in Anwesenheit komplexer Funktionalitäten durchgeführt werden können. Es wurde aus diesem Grund nach einer eleganten Methode gesucht, Dibromverbindungen zu synthetisieren. Dabei sollten direkte Bromierungen umgangen werden, da solche Reaktionen üblicherweise zu einer Reihe von Nebenprodukten führen, deren Trennung u.U. aufwändig sein kann. Idealerweise sollte auch das Substitutionsmuster der beiden Bromsubstituenten möglichst „linear“ sein, da so sichergestellt ist, dass auch die daraus erhaltenen bis-silylierten Verbindungen eine solche „lineare“ Struktur aufweisen, aus denen sich gegebenenfalls problemloser geordnete Hybridmaterialien herstellen lassen, als aus verzweigten bis-silylierten Precursoren. Eine elegante Möglichkeit zur Synthese dieser gewünschten Dibromverbindungen ist bei Auswahl der entsprechenden Edukte durch die McMurry-Reaktion gegeben. Bei dieser Reaktion, die zeitgleich von drei Arbeitsgruppen entdeckt wurde und der heute eine bedeutende Rolle in der präparativen organischen Chemie zukommt, werden niedervalente Titanspezies eingesetzt, um aus Carbonylverbindungen durch eine desoxygenierende Kupplung Alkene darzustellen (s. **Schema 3**).^[93,94,95]



Schema 3: Allgemeines Reaktionsschema der McMurry-Reaktion.

Dabei werden formal drei Abschnitte durchlaufen: a) eine Pinakol Reaktion (SET-Mechanismus unter Bildung eines Radikalanions), b) Dimerisierung der Radikale unter Bildung einer C-C-Einfachbindung, c) schrittweise Spaltung der C-O-Bindungen sowie Aufbau der olefinischen Doppelbindung (Produktbildung) bzw. der Oxidschicht auf der Titanoberfläche (**s. Schema 4**).



Schema 4: Schematische Reaktionsabfolge an einer niedervalenten Titanoberfläche während der McMurry-Reaktion; a) Pinakol-Reaktion, b) Dimerisierung c) Desoxygenierung und Produktbildung.

Wählt man nun als Edukt eine Verbindung aus, die in gegenüberliegender Position zu der Carbonylgruppe ein Bromatom aufweist, so erhält man als Produkt die entsprechende Dibromverbindung, die im Zentrum des Moleküls eine C=C-Doppelbindung enthält. Da es eine Vielzahl an bromierten Aldehyden oder Ketonen gibt, eröffnen sich durch diese Route neue Wege, um effizient dibromierte Vorstufen für die Synthese von bis-silylierten Verbindungen herzustellen. Eine solche Syntheseroute ist im Rahmen dieser Arbeit bei der Synthese eines neuen bis-silylierten Precursors eingesetzt worden und in Kapitel 6.2.4. genauer beschrieben.

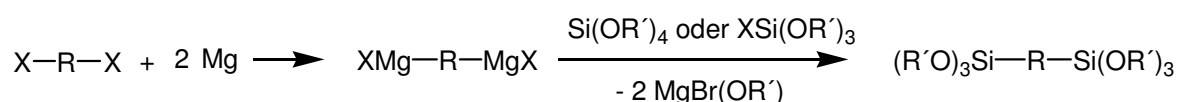
2.2. Synthese von bis-silylierten organischen Vorläuferverbindungen

Der erste Schritt bei der Herstellung neuer mesoporöser Organosilicas ist die Synthese neuer bis-silylierter organischer Vorläuferverbindungen, die über ein Substitutionsmuster verfügen, welches sich für eine kontrollierte Hydrolyse mit anschließender Kondensation eignet. Hierfür kommen prinzipiell zwei Klassen an Siliciumderivaten in Frage: zum einen Silicium-Halogen-Verbindungen und zum anderen Silicium-Alkoxy-Verbindungen. Beide Verbindungstypen zersetzen sich in wässrigen Medien, wobei es zu Bildung von Silanolen kommt, welche dann in der Lage sind sich durch Kondensationsschritte zu verknüpfen und so organisch modifizierte

Netzwerke auf Silicabasis aufzubauen. Üblicherweise finden vor allem die Chloride als Vertreter der Halogenide und die Methoxy- bzw. Ethoxy-Derivate als Vertreter der Alkoxyverbindungen Verwendung, da diese oft die auch kommerziell erhältlichen Spezies sind.

Obwohl die Auswahl an käuflichen bis-silylierten Verbindungen in den letzten Jahren zugenommen hat, ist sie jedoch noch stark beschränkt und lässt daher auch kaum Variationsmöglichkeiten bzgl. der organischen Gruppen zu. Aus diesem Grund ist es unerlässlich neue bis-silylierte Precursoren für die Herstellung mesoporöser Hybridmaterialien zu synthetisieren. Um dies zu bewerkstelligen stehen verschiedenste Syntheserouten zur Verfügung, wobei einige von ihnen (die für gewöhnlich häufig zum Einsatz kommen) nun kurz besprochen werden sollen:

2.2.1. Grignard-Route

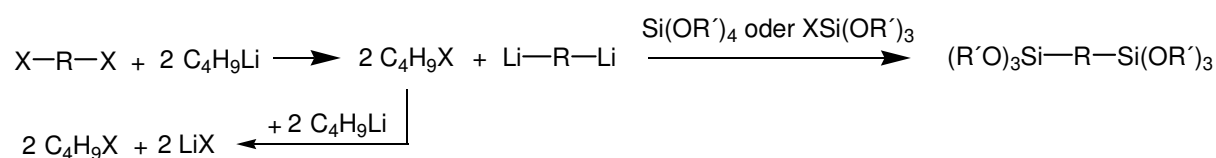


Schema 5: Allgemeines Reaktionsschema der Grignard-Reaktion zum Aufbau von bis-silylierten Verbindungen.

Die Synthese von Grignard-Verbindungen aus den entsprechenden Dibromiden und anschließende Umsetzung mit einer Siliciumspezies zur bis-silylierten Vorläuferverbindung stellt eine bevorzugte Variante dar (s. **Schema 5**). Die Umsetzungen lassen sich beispielsweise bei Benzol-, Biphenyl- oder Thiophenylverbrückten Verbindungen problemlos und mit guten Ausbeuten durchführen. Um die Reaktionszeiten zu verkürzen oder um Ausbeuten zu steigern kann in manchen Fällen auch das relativ reaktionsträge Tetraethoxysilan durch Triethoxychlorsilan ersetzt werden. Generell jedoch sind die Einsatzmöglichkeiten für Grignard-Reaktionen zum Aufbau neuer PMO-Precursoren unter der Verwendung von Dibromiden beschränkt. So dürfen im Edukt keine aciden Gruppen (wie bspw. Alkohole, Amine, Carbonsäuren, etc.), die mit der sehr stark basischen Grignardspezies reagieren könnten oder aber Elektrophile (bspw. sauerstoffhaltige Gruppen), die sofort mit dem stark nucleophilen Kohlenstoff der Grignardverbindung abreagieren würden, vorhanden sein. Da es während der Reaktion zur Ausbildung von Radikalen kommt, dürfen auch keine leicht reduzierbaren Bestandteile (wie Nitrogruppen, Carbonyle etc.) im Edukt enthalten sein.

Man erkennt schon anhand dieser Restriktionen, dass sich komplexere Precursoren nur dann über diese Route synthetisieren lassen, wenn reaktive Bestandteile des Edukts zuvor geschützt werden, was deutlich höheren präparativen Aufwand nach sich zieht. Um die Reaktivität des Magnesiums, welches für gewöhnlich als Späne zur Reaktionslösung hinzugesetzt wird, zu erhöhen, gibt es weiterhin die Möglichkeit die Partikelgröße des elementaren Magnesiums zu verkleinern und damit die reaktive Oberfläche zu steigern, was ein deutlich leichteres „Anspringen“ der Reaktion mit sich bringt. Dieses aktivierte Magnesium („Rieke-Magnesium“) erhält man durch Reduktion von Magnesiumsalzen mit Alkalimetallen.^{[96,97][*]}

2.2.2. Lithiierung



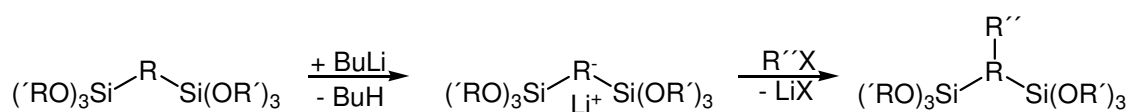
Schema 6: Allgemeines Reaktionsschema für Lithiierungs-Reaktionen zum Aufbau von bis-silylierten Verbindungen.

Aufgrund der deutlich größeren Reaktivität der hier eingesetzten Lithiumverbindungen, wie Butyllithium, Hexyllithium oder Phenyllithium, im Vergleich zu Grignard-Reagenzien lassen sich so unter Umständen Umsetzungen ermöglichen, die mittels Grignard-Route scheitern. Diese erheblich gesteigerte Reaktivität der metallorganischen Lithiumverbindungen lässt sich anhand des zunehmend ionischen Charakters der kovalenten Kohlenstoff-Metall-Bindung erklären: Beträgt der ionische Bindungsanteil im Falle der Grignard-Reagenzien ca. 30 %, so sind es bei der entsprechenden Lithium-Spezies bereits ca. 40 %. So kann man beispielsweise auch sehr reaktionsträge Ausgangsverbindungen mit Butyllithium zur äußerst reaktiven lithiierten Spezies umsetzen, welche dann, analog zur Grignard-Route, mit elektrophilen Siliciumverbindungen weiterreagieren und so eine neue Silicium-Kohlenstoff-Bindung

[*] Hierbei muss (wie bei allen metall-organischen Reaktionen) penibel auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden, daher empfiehlt es sich die Salze *in-situ* herzustellen, beispielsweise durch die Umsetzung von Magnesiumspänen mit Dibrommethan. Anschließend kann dann das entstandene Magnesiumbromid direkt ohne Aufarbeitung mit Natrium umgesetzt werden, wobei das feinverteilte, aktivierte Magnesium entsteht.

bilden (s. **Schema 6**). Dies gelang beispielsweise bei der Synthese des rein-aromatischen Xerogel-Precursors 9,10-Bis(triethoxysilyl)anthracen.^[98]

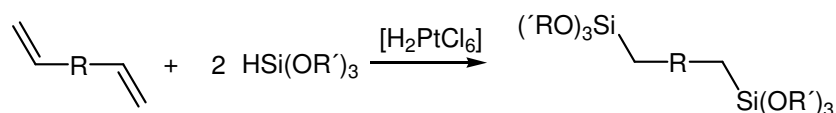
Eine andere Möglichkeit, um die hohe Reaktivität von Lithiumverbindungen zu nutzen besteht darin, ausgehend von bis-silylierten, reaktionsträgen Verbindungen komplexere Strukturen aufzubauen. Dabei können beispielsweise bis-silylierte Alkane zuerst mit Butyllithium und anschließend mit einem Elektrophil umgesetzt werden und somit direkt am Alkylstamm mit weitergehenden Funktionalitäten ausgestattet werden (s. **Schema 7**).^[99]



Schema 7: Reaktionsschema zur Funktionalisierung am Alkylstamm einer bis-silylierten Verbindung mittels Lithiierungsreaktion

2.2.3. Hydrosilylierung

Bei der Hydrosilylierung handelt es sich formal um eine katalytische Additionsreaktion von (substituierten) Silanen an Mehrfachbindungen des Kohlenstoffs aber auch an Carbonylbindungen bzw. Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen (s. **Schema 8**).



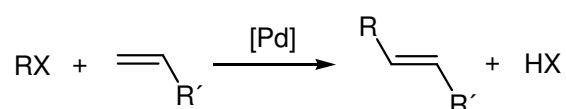
Schema 8: Allgemeines Reaktionsschema der Hydrosilylierung zum Aufbau von bis-silylierten Verbindungen.

Insbesondere bei der großtechnischen Synthese von Siliconen und deren Vorläuferverbindungen spielt die Hydrosilylierung eine entscheidende Rolle. Da diese Reaktion auch in Gegenwart von chiralen Katalysatoren durchgeführt werden kann, ist diese Methode ein häufig eingesetztes „Werkzeug“ in der asymmetrischen organischen Synthese.^[100] Als Katalysatoren werden bevorzugt Übergangsmetallverbindungen mit klassischen und neuartigen Ligandenstrukturen eingesetzt.^[101] Bei der Darstellung von Precursoren für organische Hybridmaterialien auf Silicabasis spielt diese Reaktion bisher eher eine untergeordnete Rolle, obwohl gerade diese elegante Methode es in

einem Schritt ermöglicht, aus prochiralen Edukten optisch aktive Verbindungen mit hydrolysierbaren und kondensationsfähigen Si-Gruppen aufzubauen.

2.2.4. Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen (Heck-Reaktion)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Synthesen zum Aufbau neuer bis-silylierter Vorläuferverbindungen mittels einer Palladium-katalysierten Kupplung durchgeführt (s. **Schema 9**), daher soll diese elegante Methode hier etwas ausführlicher besprochen werden, als die oben genannten Vorgehensweisen.



Schema 9: Allgemeines Reaktionsschema der Heck-Kupplung.

Bei der Synthese organischer Moleküle liegt häufig der entscheidende Schritt in dem Aufbau einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Unzählige organische Verbindungen konnten so beispielsweise durch den Einsatz von Aldol-, Grignard-, Diels-Alder- oder Wittig-Reaktionen (um nur einige wenige zu nennen) hergestellt werden und eröffneten so die Möglichkeit, immer komplexere Kohlenstoffgerüste zu synthetisieren. Oft sind jedoch die teilweise recht harschen Reaktionsbedingungen bei solchen Umsetzungen ein großes Hindernis, insbesondere beim Aufbau komplexer, empfindlicher Verbindungen, wie bei der Totalsynthese von Naturstoffen. Im letzten Viertel des vergangenen Jahrhunderts gelang es jedoch das Repertoire der Synthesechemie deutlich zu erweitern: Übergangsmetallkatalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungen eröffneten völlig neue Wege, hochfunktionalisierte oder empfindliche Ausgangsverbindungen weiter umzusetzen. Eine herausragende Rolle hierbei spielen die Palladium-katalysierten Reaktionen wie die Heck-, Stille-,^[102,103] Suzuki-,^[104] Sonogashira-^[105] oder Negishi-Kupplung^[106]. Eine ausführliche und sehr gute Übersicht über Palladium-katalysierte Kupplungen in der Totalsynthese gibt der Übersichtsartikel von Nicolao *et al.*^[107] Diese Reaktionen (trugen und) tragen bis heute maßgeblich dazu bei, dass die Anzahl der synthetisierten organischen Verbindungen weiter rasant ansteigt. Es soll hier nicht im Detail auf all diese Reaktionen und deren Anwendungen eingegangen werden, jedoch wurde im Verlauf dieser Arbeit mehrfach eine solche Kupplungsreaktion eingesetzt, um neue bis-silylierte Precursoren für die Synthese von periodisch mesoporösen Organosilicas herzustellen, nämlich die Heck-

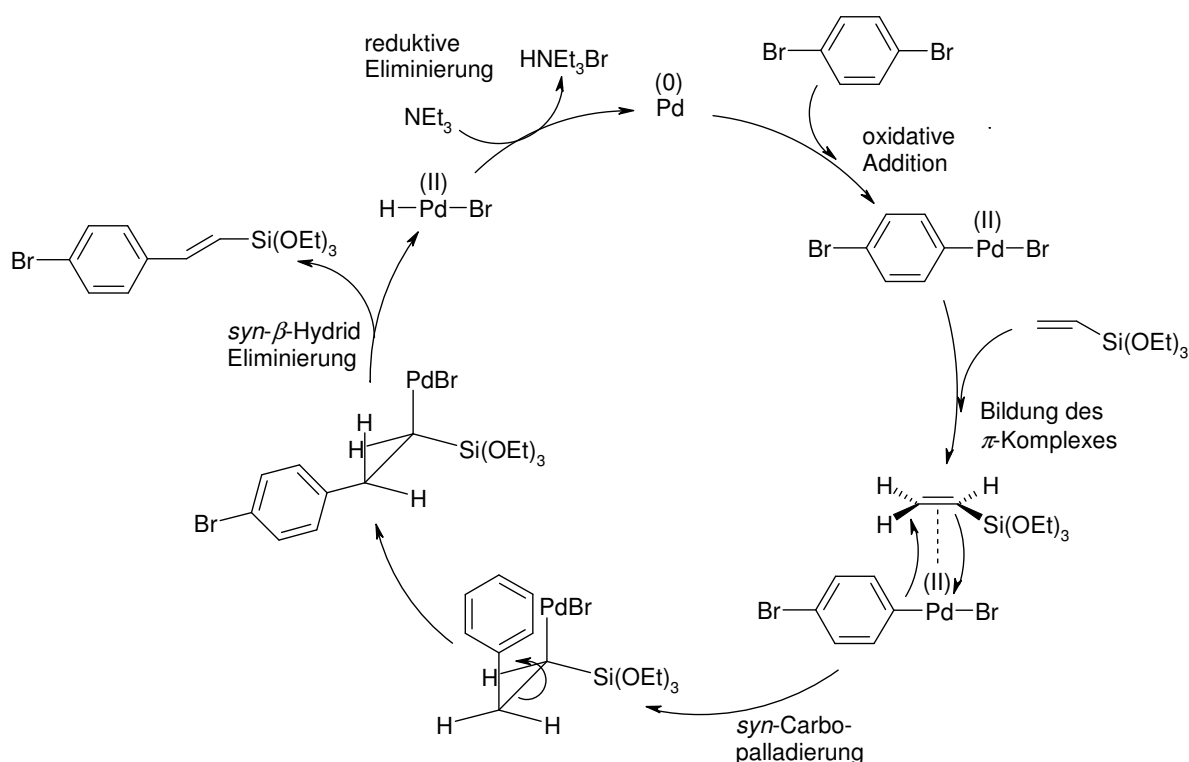
Kupplung. Vor dem Hintergrund der Einsatzmöglichkeiten dieser Reaktion, insbesondere in der Synthese hochkomplexer organischer Verbindungen, scheint die Umsetzung in diesem Rahmen eher trivial zu sein, jedoch beschränkte sich bislang die Verfügbarkeit von PMO-Precursoren entweder auf kommerziell käufliche Produkte oder aber auf die Herstellung via Grignard-Reagenzien. Gerade diese Art der Umsetzung ist jedoch ungeeignet, um Precursoren mit anspruchsvolleren Funktionalitäten aufzubauen, da, aufgrund ihrer Reaktionsbedingungen, viele funktionelle Gruppen in den Edukten angegriffen werden oder aber die Reaktion unterbinden (vgl. Abschnitt 2.2.1. Grignard-Route).

Im Folgenden soll nun die Heck-Reaktion, sowie der ihr zugrunde liegende Mechanismus kurz beschrieben werden: Bei der Heck-Reaktion handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Kupplung von Alkenyl-, Arylhalogeniden oder –triflaten mit Olefinen, bei der also eine C_{sp^2} - C_{sp^2} -Bindungsneubildung stattfindet. Sie liefert Produkte, in denen formal ein Wasserstoffatom der Alken-Komponente durch einen Rest des Reaktionspartners substituiert wird. Erstmals wurde diese Art der Kupplung Anfang der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts unabhängig voneinander von Mizoroki *et al.*^[108] und etwas später in einer verbesserten Form von Heck und Nolley^[109] durchgeführt. Seitdem entwickelte sich dieses Gebiet der Palladium-katalysierten-Kupplungen rasant und brachte Varianten, wie verschiedene Kreuzkupplungsarten (s.o.) hervor, die heute zu den wichtigsten und am häufigsten angewendeten Reaktionen, insbesondere im Bereich der asymmetrischen organischen Synthese, zählen. Der Mechanismus der Heck-Kupplung kann wie folgt am Beispiel des ersten Teilschrittes der Synthese des PMO-Precursors 1,4-(Bis-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol graphisch dargestellt werden (die Liganden des Pd-Katalysators, hier Triphenylphosphin, sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen) (s. **Schema 10**):^[*]

Die eigentlich katalytisch aktive Spezies der Heck-Reaktion ist ein ungesättigter 14-Elektronen-Palladium(0)komplex,^[111,112,113] welcher in der Reaktionslösung im Gleichgewicht mit Tris(triphenylphosphin)palladium(0) und dem ursprünglich eingesetzten Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie freiem Triphenylphosphin steht.^[114,115] Im ersten Schritt des Katalysezyklus kommt es zu einer oxidativen

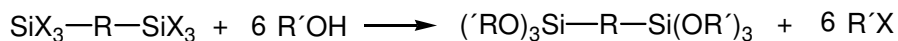
^[*] Auch über dreißig Jahre nach ihrer Entdeckung ist der genaue Mechanismus der Heck-Reaktion noch immer Gegenstand der aktuellen Forschung. Trotzdem hat sich schon früh ein allgemein akzeptierter Katalysezyklus durchgesetzt, der im Folgenden dargestellt ist.^[110]

Addition dieser genügend reaktiven Palladiumspezies $[Pd(0) \rightarrow Pd(II)]$ an das Arylbromid. Nachdem es zur Ausbildung eines π -Komplexes (koordinative Bindung) zwischen dem Alken und dem zuvor insertierten Palladium gekommen ist, bildet sich dann eine C_{sp^2} -Pd(II)-Bindung, es läuft also eine *syn*-facialen Carbopalladierung ab. Die beiden addierten Reste befinden sich nun in *syn*-Stellung zueinander. Damit aber im darauf folgenden Schritt eine *syn*- β -Hydrid-Eliminierung stattfinden kann, müssen sich sowohl das Hydridion als auch die Palladiumspezies in *syn*-Anordnung befinden. Es muss also eine Drehung um die C-C-Einfachbindung stattfinden und zwar so, dass die beiden sterisch anspruchsvollen Reste (hier: phenyl und triethoxysilyl) möglichst in *anti*-Konfiguration zu einander stehen, um die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zu minimieren. Diese Drehung gewährleistet dann mehr oder weniger nach dem folgenden Eliminierungsschritt die *trans*-Konfiguration der neu gebildeten C=C-Doppelbindung. Man erhält so neben der eliminierten Palladiumspezies, welche durch Zugabe einer Base (hier: Triethylamin) über eine reduktive Eliminierung wieder reaktiviert wird, das gewünschte Produkt.



Schema 10: Schematische Darstellung des Katalysezyklus der Heck-Kupplung am Beispiel des ersten Teilschrittes der Synthese von 1,4-Bis-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Liganden des Pd-Katalysators verzichtet).

Eine weitere Methode um bis-silylierte PMO-Vorläuferverbindungen zu erzeugen soll im Folgenden kurz beschrieben werden: Die **Alkoholyse** von Silicium-Halogenverbindungen (s. **Schema 11**).



Schema 11: Allgemeines Reaktionsschema für die Erzeugung bis-silylierter PMO-Precursoren durch Alkoholyse von Silicium-Halogenverbindungen.

Streng genommen gehört diese Route nicht zu den Synthesen bei denen tatsächlich bis-silylierte Verbindungen aufgebaut werden, da diese bereits als Edukte, meistens als Silicium-Chlor-Verbindungen eingesetzt werden. Da diese Methode jedoch relativ häufig im Zusammenhang mit der Synthese neuer Vorläuferverbindungen zum Einsatz kommt soll sie hier nun kurz beschrieben werden.

Prinzipiell können auch Silicium-Halogen-Verbindungen zum Aufbau von organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf Silica-Basis eingesetzt werden, da sie analog zu den Trialkoxysilyl-Spezies nach der Hydrolyse Silanolgruppen bilden, die sich anschließend durch Kondensation vernetzen lassen. Jedoch reagieren solche Silicium-Halogen-Verbindungen, aufgrund ihrer hohen Reaktivität äußerst schnell (teilweise heftig) mit Wasser, weshalb die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase (bei Anwesenheit eines SDAs) ausbleiben kann. Darüber hinaus entsteht bei der Hydrolyse Halogenwasserstoff, welches den pH-Wert senkt und somit gravierend und unkontrolliert in den Strukturierungsmechanismus eingreift. Aus diesen Gründen scheint es oft sinnvoll, solche Silicium-Halogen-Verbindungen in weniger reaktive Silicium-Alkoxy-Spezies durch Umsetzung mit Alkoholen umzuwandeln (s. **Schema 8**). Auch hat man so durch die Wahl des Alkohols die Möglichkeit, die Hydrolysegeschwindigkeit der resultierenden Alkoxyverbindungen zu beeinflussen, indem man entsprechend länger- oder kürzerkettige Alkohole verwendet.

3. Motivation/Aufgabenstellung

Zu Beginn dieser Dissertation waren auf dem Gebiet der periodisch mesoporösen Organosilicas schon erhebliche Fortschritte erzielt worden, obwohl seit deren Entdeckung erst wenige Jahre vergangen waren. Analog zu den schon länger bekannten, reinen mesoporösen Silicaphasen, wie MCM-41 oder SBA-15, zeichnen sich PMOs durch eine große spezifische Oberfläche, einen variablen und relativ gut einstellbaren Durchmesser der Mesoporen sowie durch eine hohe thermische Stabilität aus. Im Unterschied zu den genannten Silicaphasen besteht darüber hinaus die Möglichkeit die (Oberflächen-)Polarität dieser Materialien in weiten Bereichen einzustellen. So erhält man nicht nur eine streng alternierende Abfolge von polaren Silicagruppen mit unpolaren organischen Brücken sondern ist durch die Wahl der organischen Brücke bzw. deren Polarität in der Lage, das Ausmaß dieser Polaritätsmodulation zu variieren. Daneben besteht prinzipiell auch die Möglichkeit durch Kombination verschiedener Vorläuferverbindungen unterschiedlicher Polarität, ggf. auch in variierenden Zusammensetzungen im Synthesegemisch, die „Gesamtpolarität“ des resultierenden Materials relativ genau zu justieren.

Die Variabilität der bisher synthetisierten PMOs hinsichtlich erweiterter organischer Funktionalitäten war zu Beginn dieser Dissertation stark limitiert. Es handelte sich bei den organischen Bestandteilen im wesentlichen um reine Kohlenwasserstoffgerüste, die vorwiegend aus Einfach- bzw. Doppelbindungen oder aber aus aromatischen Systemen aufgebaut waren. Einer der Gründe, weshalb es kaum Beispiele für den erfolgreichen Einbau von komplexeren organischen Gruppen in PMOs gab, liegt sicherlich auch an der relativ geringen Anzahl an kommerziell erhältlichen bis-silylierten Precursoren. Gerade aber die Kombination aus den o.g. physikalischen Eigenschaften dieser Materialien mit den Variationsmöglichkeiten an Funktionalitäten der organischen Chemie eröffnen für diese Stoffklasse breite Anwendungsbereiche. Um diese zu erschließen, müssen die PMOs entsprechend komplexe, funktionelle Gruppen beinhalten. Dazu ist es notwendig, bereits die Precursoren mit solchen auszustatten, da für eine nachträgliche Funktionalisierung der Hybridmaterialien oft harsche Bedingungen notwendig sind, die viele organische Systeme aufgrund ihrer Empfindlichkeit nicht unbeschadet überstehen würden.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand also darin, neue bis-silylierte Precursoren mit weiterführenden Funktionalitäten sowie deren Umsetzung zu neuartigen PMOs mit erweitertem Funktionsumfang darzustellen.

In Anbetracht der Tatsache, dass diese Materialien enorm große spezifische Oberflächen „zur Verfügung stellen“ und dabei eine Zugänglichkeit zum freien Volumen aufweisen, die z.B. die der Zeolithe als gängige Sorptionsmittel bei weitem übersteigt bzw. in der Lage sind weitaus größere Gastspezies aufzunehmen, wäre bspw. eine Nutzung im Bereich der Adsorption attraktiv. So bietet sich die Funktionalisierung von PMOs mit gängigen komplexierenden Lewis-Basen an (Amine, Harnstoff-Derivate, schwefelhaltige Verbindungen etc.), die sich vor allem durch ein hohes Adsorptionsvermögen für Schwermetallkationen auszeichnen.

Ein weiteres interessantes Feld ist die Übertragung von spezifischen molekularen Eigenschaften auf mesoporöse Organosilicas. Denkbar ist hier z.B. der Transfer von besonderen optischen Eigenschaften der organischen Komponente der Vorläuferverbindungen auf das resultierende Hybridmaterial. Alle bisher synthetisierten mesoporösen Hybridmaterialien, die ausschließlich durch die Verwendung von bis-silylierten Verbindungen hergestellt wurden, sind farblos. In dieser Arbeit sollte daher auch ein Konzept erarbeitet werden, welches zum Ziel hatte farbige mesoporöse Hybridmaterialien zu synthetisieren. Dabei wurden zwei Routen verfolgt: Zum einen sollten Chromophore aufgebaut werden, deren Farbigkeit ausschließlich durch das Vorhandensein ausgedehnter konjugierter C=C-Doppelbindungen verursacht wird (ohne Heteroatome) und zum anderen sollte die Farbigkeit durch heteroatomenthaltende funktionelle Gruppen erzeugt werden.

Bisher konnte in einigen PMOs eine kristallähnliche Anordnung der organischen Brücken innerhalb der Porenwand beobachtet werden. Es wird vermutet, dass die zugrunde liegende Triebkraft dafür π - π -Wechselwirkungen sind. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, zu untersuchen, inwiefern sich diese molekularen Ordnungsphänomene nicht auch durch die Wahl anderer Bindungsarten bzw. Kräfte hervorrufen ließe, beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen. Erste Schritte dahingehend finden sich in Kapitel 5.4. beginnend mit der Entwicklung einer Synthesestrategie für einen geeigneten Precursor, der – man beachte, dass PMOs aus

Einquellen-Vorläuferverbindungen synthetisiert werden – sowohl H-Brückenakzeptor- als auch H-Brückendonatorpositionen beinhalten muss.

4. Methoden zur Charakterisierung bzw. Geräte und Messbedingungen

Im folgenden Abschnitt werden die Geräte und Messbedingungen beschrieben, die in dieser Arbeit für die Charakterisierung der erhaltenen Substanzen bzw. Materialien eingesetzt wurden. Eine etwas ausführlichere Beschreibung der Methodik an sich wird zusätzlich für die Kernspinresonanz- und UV-Vis-Spektroskopie an Festkörpern gegeben, da sie nicht im engeren Sinne zu den Standard-Charakterisierungsmethoden zählen. Darüber hinaus wird etwas ausführlicher auf die Stickstoff-Physisorption eingegangen, um dem Leser lediglich grundlegend und visuell die verschiedenen Isothermentypen und Hystereseformen aufzuzeigen, auf die im Ergebnisteil wiederholt Bezug genommen wird.

4.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf einem PANalytical X'Pert PRO Pulverdiffraktometer unter Verwendung der Cu-K α -Linie der Wellenlänge 0,15405 nm aufgezeichnet. Spannung und Stromstärke des Generators wurden auf 40 kV bzw. 40 mA eingestellt. Als Detektor wurde ein Echtzeit-Mehrkanaldetektor des Typs X'Celerator verwendet. Die trockenen Pulver wurden entweder direkt in die Probenträger eingefüllt und die Probenoberfläche mit einem Objektträger vorsichtig geglättet oder aber nach dem „back-loader“ Prinzip präpariert. Die Diffraktogramme im Bereich zwischen 0,5 und 10 ° 2 θ wurden mit folgenden Messparametern aufgenommen:

Zählzeit: 25 Sek./Schritt; Schrittweite: 0,0167 °; aktive Länge des Detektors: 0,518 °; feste Primärblende mit einem Öffnungswinkel von 1/32 °, 0,04 ° Soller-Schlitz.

Die Diffraktogramme im Bereich zwischen 10 und 70 ° 2 θ wurden mit folgenden Messparametern aufgenommen:

Zählzeit: 20 Sek./Schritt; Schrittweite: 0,0167 °; aktive Länge des Detektors: 2,122 °; variable Primärblende (feste bestrahlte Länge 10 mm), 0,04 ° Soller-Schlitz.

4.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Philips CM 300 UT mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV erzeugt. Die Proben wurden für die Messung wie folgt vorbereitet: Die zuvor in einem Achatmörser zerstoßenen (nicht zerriebenen) Proben wurden in einigen Millilitern Aceton aufgeschlämmt und anschließend einige Tropfen dieser Suspension auf ein Kupferdrahtnetz gegeben. Nachdem das Aceton verdampft war, wurde das Kupferdrahtnetz in den Probenhalter eingesetzt und dieser anschließend in das Gerät eingeschleust.

4.3. Stickstoff-Physisorption

Die Sorptionsanalyse zählt zu den Standardmethoden der instrumentellen Poren-Analytik. Mit ihr kann untersucht werden, welche Mengen eines Analytgases bei definierten Drücken und definierter Temperatur an der Oberfläche eines Festkörpers adsorbiert beziehungsweise desorbiert werden. Anhand der Messdaten können Aussagen über die Textur und Größe der spezifischen Oberfläche erhalten werden. Die Entwicklung dieser Analyseverfahren basiert auf Arbeiten von I. Langmuir aus dem Jahre 1916, der ein kinetisches Modell des Adsorptionsprozesses auf Oberflächen entwickelte. Auf dieser Grundlage wurden diverse Verfeinerungen der Analyseverfahren entwickelt, von denen die BET-Methode^[116] zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und die BJH-Methode^[117] zur Bestimmung des Porenradius die gebräuchlichsten sind. Nachfolgend soll nicht auf die grundlegenden Prozesse dieser Charakterisierungsmethode oder die mathematische Beschreibung der o.g. Methoden zu Auswertung eingegangen werden, sondern es sollen lediglich kurz die von der IUPAC, nach einem Vorschlag von Sing *et al.*^[118], klassifizierten Isothermentypen sowie die auftretenden Hystereseformen beschrieben werden (s. **Abbildung 12**).

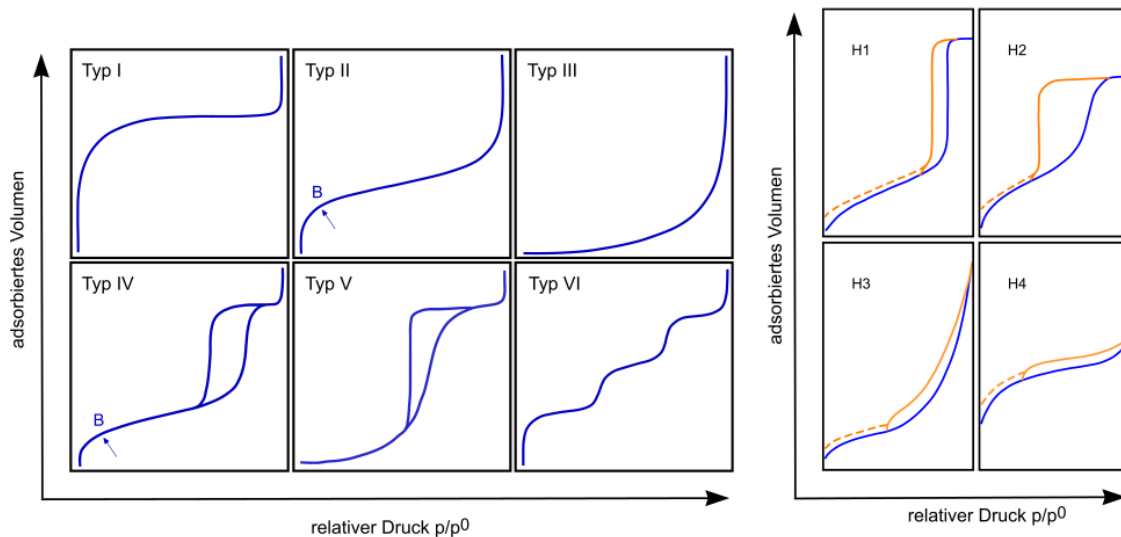


Abbildung 12: Zusammenstellung der bei N_2 -Physisorptionsmessungen auftretenden und nach IUPAC klassifizierten Isothermentypen (links) und Hystereseformen (rechts).

Die Gasadsorptionsisothermen können generell in sechs Kategorien eingeteilt werden. Mikroporöse Materialien mit großen spezifischen Oberflächen, wie beispielsweise Zeolithe, zeigen typischerweise eine Typ-I-Isotherme, während unporöse oder makroporöse Substanzen Typ-II-Isothermen hervorrufen (B beschreibt den Endpunkt der Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht). Isothermen des Typs III und des Typs V treten selten auf und sind charakteristisch für das Vorliegen schwacher Absorbat-Adsorbens Wechselwirkungen. Mesoporöse Materialien mit einheitlicher Porengröße zeigen in Physisorptionsuntersuchungen eine Typ-IV-Isotherme mit charakteristischer Hystereseform. Die Typ-VI-Isotherme wird durch eine stufenweise Ausbildung einzelner Adsorbatschichten gebildet. Aufgrund von Kapillarkondensationsprozessen können zusätzlich Hystereseschleifen auftreten, deren Form eine Aussage über die Porendurchmesserverteilung bzw. über die Porengeometrie zulässt. (**Abbildung 12**, rechts zeigt die möglichen Hystereseformen). Eine H1-Hysterese tritt bei mesoporösen Materialien auf, die sowohl einheitliche zylindrische Poren als auch eine scharfe Porenradienverteilung aufweisen. Mesoporöse Substanzen, deren Poren eine komplexe nicht-zylindrische Form besitzen bzw. deren Poren eine uneinheitliche Größe aufweisen, verursachen H2-Hysteresen. Eine H3-Hystereseform wird hingegen von großen, schlitzförmigen Poren verursacht, während mikroporöse Schlitzporen eine H4-Hysterese bilden.

Die Sorptions-Isothermen wurden mit einem Gerät des Typs *Autosorb 6* der Fa. *Quantachrome* aufgezeichnet. Die Proben wurden vor der eigentlichen Messung mit

einem *Autosorb Degasser* (Fa. *Quantachrome*) für 24 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von ca. 0,2 mbar getrocknet, um Feuchtigkeitsreste aus den Poren und von der Partikeloberfläche zu entfernen. Die Messungen erfolgten mit Stickstoff (Reinheit 99,999 vol. %) bei einer Temperatur von 77 K. Der Messbereich lag zwischen $p/p^0 = 0,02$ und $p/p^0 = 0,993$, wobei sowohl die Aufzeichnung der Adsorption als auch die der Desorption 41 Messpunkte umfasste. Die spezifische Oberfläche wurde durch eine 14-Punkt-BET-Bestimmung in einem Druckbereich kleiner $p/p^0 = 0,3$ erhalten. Die Ermittlung des mittleren Porendurchmessers wurde anhand des Desorptionsastes der Isotherme auf Basis der BJH-Theorie durchgeführt. Obwohl diese Theorie eigentlich nur für Poren gilt, deren Durchmesser kleiner als 4 nm ist und obwohl der tatsächliche Radius von kleineren Mesoporen um ca. 0,5 nm zu gering angegeben wird,^[119,120] hat sich diese Theorie bei der Erstellung von Porendurchmesserverteilungen durchgesetzt;^[121] zudem ist eine Auswertung nach der Dichtefunktional-Theorie für organisch-modifizierte Silicaphasen nicht möglich, da hierfür bislang keine Kernel existieren.

4.4. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) ist eine der wichtigsten und am häufigsten eingesetzten Methoden zur Aufklärung chemischer Strukturen, da aus den Messdaten eine erstaunliche Fülle an chemischen wie auch physikalischen Informationen über die zu untersuchende Probe zu gewinnen ist. Diese Untersuchungsmethode bietet zudem weitere Vorteile wie beispielsweise, dass sie in weiten Temperaturbereichen anwendbar ist oder dass die zu untersuchende Probe bei der Messung nicht zerstört wird. Die NMR-Spektroskopie wird daher vor allem in der organischen Chemie als Standardcharakterisierungsmethode verwendet, wobei hier die mit Abstand am häufigsten untersuchten Kerne die ^1H - und ^{13}C -Kerne sind. Meistens werden NMR-Spektren von flüssigen Phasen untersucht, da sich hier die leicht zugänglichen NMR-Parameter, „chemische Verschiebung“ δ und „Kopplungskonstante“ J ($^nJ(\text{A-B})$ n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen A und B), oft bequem und direkt in chemische Information umsetzen lassen. Gerade in der anorganischen (Festkörper-)Chemie oder in den Materialwissenschaften liegen allerdings oft unlösliche Substanzen vor, die als Feststoff vermessen werden müssen, was die eigentliche Messung wie auch die Auswertung der Spektren etwas

anspruchsvoller macht. Im Folgenden soll nur kurz auf Besonderheiten der Festkörper-NMR-Messungen, die in dieser Arbeit angewendet wurden, eingegangen werden.

Sowohl Aufnahme als auch Interpretation von Festkörper-NMR-Messungen sind, wie schon erwähnt, im Gegensatz zu Flüssigphasen-NMR-Messungen deutlich komplexer, was vor allem an drei grundlegenden Problemen bei dieser Art der Untersuchung liegt: Zum einen die Anisotropie der chemischen Verschiebung und zum anderen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier benachbarter Kerne sowie die sehr langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten (Zeitspanne für die Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes im Sinne der Boltzmann-Verteilung).

In Flüssigkeiten sorgt vor allem die Brownsche Molekularbewegung für eine weitgehende Ausmittelung anisotroper Effekte, so dass die Linienbreite der Signale sehr gering und die Auflösung des Spektrums sehr hoch ist. Durch den fixierten Einbau der Kerne in eine feste Struktur sind jedoch die Linien einfacher Festkörper-NMR-Spektren derart verbreitert, dass eine Auswertung und damit eine Aussage über die chemische Umgebung der untersuchten Kerne schlecht oder teilweise unmöglich ist. Jeder magnetisch aktive Kern X produziert ein lokales magnetisches Feld, das eine Komponente in Richtung des äußeren Magnetfeldes besitzt. Es lässt sich zeigen, dass diese Komponente in Abhängigkeit von der Richtung dieses lokalen Feldes ihr Vorzeichen wechselt, und bei einem Winkel von $\theta = 54^\circ 44'$ den Wert Null annimmt, entsprechend dem Faktor $(3 \cdot \cos^2 \theta - 1) = 0$ für die Richtungsabhängigkeit.^[122] Dieser Winkel $\theta = 54^\circ 44'$ wird als magischer Winkel (engl. *magic angle*) bezeichnet. Daher ist es möglich durch sehr schnelle Rotation (engl. *spinning*) der Probe in diesem Winkel relativ zum äußeren Magnetfeld B die anisotrope Wechselwirkung, sowohl der Kerne untereinander als auch zweier benachbarter Kerne mit dem äußeren Magnetfeld, also die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, zu minimieren bzw. auszulöschen (s. **Abbildung 13**). Durch diese MAS-Methode (*magic angle spinning*) wird die Linienbreite der Signale so stark minimiert, dass nun auch Festkörper-NMR-Messungen zu gut auswertbaren Spektren führen.

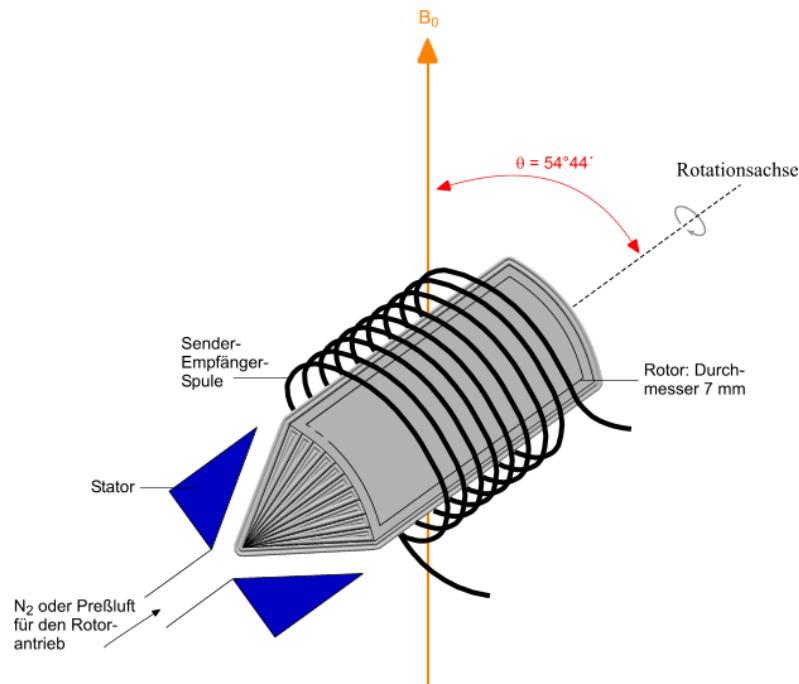


Abbildung 13: Darstellung einer NMR-MAS-Messung, bei der die Probe im MAS-Winkel von $54^\circ 44'$ zum äußeren Magnetfeld rotiert wird.

Daneben sorgt allerdings auch die teilweise sehr lange Dauer der Spin-Gitter-Relaxation für Probleme bei Festkörper-NMR-Messungen. Je größer diese Relaxationszeit desto größer ist die Zeitspanne, die man zwischen zwei aufeinander folgenden Magnetisierungspulsen vergehen lassen muss. Die Zeit, die zur Spektrenakkumulation notwendig ist, steigt somit enorm an. Mit Hilfe der Kreuzpolarisations-Methode (engl. *cross polarization*, *CP*) lässt sich diese Zeitspanne teilweise, nämlich in Probensubstanzen, bei denen sich Protonen in Nähe zu den zu untersuchenden Kernen X befinden, erheblich verkürzen.^[123] Hierbei wird neben dem zu untersuchenden Kern X auch das Protonen-Kernspinsystem angeregt, sodass die Magnetisierung der ^1H -Kerne auf die Kerne X übertragen wird. Dabei ist dann nicht mehr die Relaxationszeit der Kerne X entscheidend sondern die der ^1H -Kerne, welche oft um Größenordnungen schneller relaxieren. Durch die Kreuzpolarisation wird zudem auch ein Teil der Empfindlichkeit der ^1H -Kerne auf die für das NMR-Experiment weniger empfindlichen Kerne X übertragen (insbesondere bei Kernen geringer natürlicher Häufigkeit, wie bei ^{13}C -Kernen, natürliche Häufigkeit ca. 1,1 %, ist dieses Verfahren von großer Bedeutung), woraus ein erheblicher Anstieg der Signalintensität resultiert.

Die Kombination dieser beiden Methoden aus CP und MAS, welche erstmals von Schaefer und Stejskal^[124] zur Strukturaufklärung von Polymeren angewendet wurde, fand in dieser Arbeit bei der Aufnahme von ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren Verwendung. Um jedoch Quantifizierungen über die verschiedenen Silicaspezies zu treffen, wurde bei den ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren auf die Kreuzpolarisationstechnik verzichtet.

Bei der Untersuchung von silicatischen Materialien mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie treten im Bereich von ca. -60 bis -120 ppm (relativ zu Tetramethylsilan) verschiedene Signale auf, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll. Diese Signale werden entsprechend den Bindungsverhältnissen des untersuchten Si-Kerns den Akronymen T^n bzw. Q^n zugeordnet. Ein T-Signal entsteht, wenn an das untersuchte Si-Atom drei Sauerstoffatome sowie ein Kohlenstoffatom gebunden sind $[\text{C-SiO}_3]$, ein Q-Signal wird erzeugt, wenn vier Sauerstoffatome an ein Si-Atom gebunden sind $[\text{SiO}_4]$. Der Exponent n gibt die Anzahl an direkt benachbarten T- bzw. Q-Einheiten an. Folgende **Tabelle 1** gibt nun einen Auszug der verschiedenen Arten von T- bzw. Q-Signalen mit den dazugehörigen Si-Spezies an (bei der Angabe der chemischen Verschiebung handelt es sich nur um einen Richtwert, da die δ -Werte der Silicium-Zentren stark von übergeordneten Struktureinheiten abhängen und somit verschoben sein können):

Tabelle 1: Zusammenstellung relevanter T- und Q-Signale, die bei ^{29}Si -MAS-NMR-messungen an silicatischen Materialien vorkommen können und deren Zuordnung. Die Angabe der δ -Werte sind nur als Richtwerte anzusehen.

Signalkürzel	Verschiebung δ (ppm)	Spezies
T^1	-60	$[\text{C-SiO}(\text{OH})_2]$
T^2	-70	$[\text{C-SiO}_2(\text{OH})]$
T^3	-80	$[\text{C-SiO}_3]$
Q^1	-90	$[\text{O-Si}(\text{OH})_3]$
Q^2	-100	$[\text{O}_2\text{-Si}(\text{OH})_2]$
Q^3	-110	$[\text{O}_3\text{-Si}(\text{OH})]$
Q^4	-120	$[\text{SiO}_4]$

Die Spektren wurden auf einem MSL-400-Spektrometer der Fa. *Bruker* aufgenommen. Messbedingungen für ^{13}C -Messungen: Resonanzfrequenz 100,63 MHz, Kreuzpolarisation mit Mixzeit von 5 ms, Wiederholzeit von 2 s, Probenrotation mit

4,5 kHz, 7 mm Rotor; Messbedingungen für ^{29}Si -Messungen: Resonanzfrequenz 79,49 MHz, direkte Anregung mit $\pi/2$ -Puls von $5\ \mu\text{s}$, Wiederholzeit von 300 s, Probenrotation mit 4,5 kHz, 7 mm Rotor.

Die Flüssigphasen-NMR-Spektren wurden auf einem Gerät der Fa. *Bruker BioSpin* durchgeführt. Die genauen Angaben bezüglich der Resonanzfrequenz der Experimente oder des verwendeten Lösungsmittels finden sich direkt bei den abgebildeten Spektren im experimentellen Teil (s. Kapitel 6.2.) dieser Arbeit. Als interner Standard für die chemische Verschiebung δ diente Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0\ \text{ppm}$), welches dem Lösungsmittel zu 0,03 % zugesetzt wurde.

4.5. Schwingungsspektroskopie (IR und Raman)

Die Infrarotspektren wurden entweder als Film oder als KBr-Pressling vermessen, je nachdem ob es sich bei den zu untersuchenden Substanzen um Flüssigkeiten oder um Feststoffe handelte. Die Messungen erfolgten mit einem IFS25-Spektrometer (max. Messbereich $7000 - 400\ \text{cm}^{-1}$; maximale Auflösung $2\ \text{cm}^{-1}$) der Fa. *Bruker Optics*; standardmäßig wurde ein Bereich von 4000 bis 400 Wellenzahlen aufgezeichnet.

Die Ramanspektren wurden mittels eines Ramanmikroskops der Fa. *Horiba Jobin Yvon* aufgenommen. Als Anregungsquelle diente ein Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 514,5 nm, wobei die Anregungsleistung weniger als 20 mW betrug. Ein CCD-Multikanal-Detektor-System zeichnete die Messergebnisse mit einer Auflösung von ca. $1\ \text{cm}^{-1}$ auf.

4.6. UV-Vis-Spektroskopie an Festkörpern

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem untersucht, inwieweit sich die optischen Eigenschaften von mesoporösen Hybridmaterialien durch den Einbau von verschiedenen konjugierten π -Systemen beeinflussen lassen. Dabei wurde versucht, die Länge der organischen Brücke bzw. die Länge des konjugierten π -Systems so weit auszudehnen, dass die Absorption dieses Restes bis in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums reicht und somit ein farbiges, mesoporöses Hybridmaterial erhalten wird (s. Kapitel 5.2.). Die Untersuchungsmethode zur

Ermittlung der Wellenlänge der Absorption des Feststoffs unterscheidet sich jedoch erheblich von den Absorptionsmessungen bei Flüssigkeiten oder Lösungen und soll hier nun kurz beschrieben werden.

Bei flüssigen Phasen können die Absorptionsspektren durch sog. Transmissionsmessungen aufgenommen werden.

Die Absorption A wird in diesem Fall durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben, welches besagt dass A proportional zum Extinktionskoeffizienten ε , zur Konzentration c und zur Schichtdicke der Lösung l , durch die der Messstrahl tritt, ist. In der exponentiellen Schreibweise bedeutet dies, dass die Absorption als negativer dekadischer Logarithmus des Quotienten der Intensität des transmittierten Lichtes I und der Intensität des einstrahlenden Lichtes I_0 ist.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log \frac{I}{I_0}$$

Im Gegensatz dazu erfolgt bei festen Proben die Aufnahme von Absorptionsspektren durch die Bestimmung der diffusen Reflexion (Remissionsspektroskopie). Hierbei wird also nicht die Intensität des Strahls bestimmt, welcher durch die Probe gelangt, sondern die des an der Probe reflektierten Lichts. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Absorptionsspektren wurden mit einem besonderen apparativen Versuchsaufbau erhalten, in dem sich die zu untersuchende Probe im Zentrum zweier rotationsellipsoider Spiegel befindet, welche zum einen die Aufgabe der Fokussierung des einfallenden Lichtstrahls auf die Probenoberfläche und zum anderen zum Bündeln des reflektierten Lichtes haben (s. **Abbildung 14**). Dieser Aufbau wird als *Praying-Mantis*-Geometrie bezeichnet.

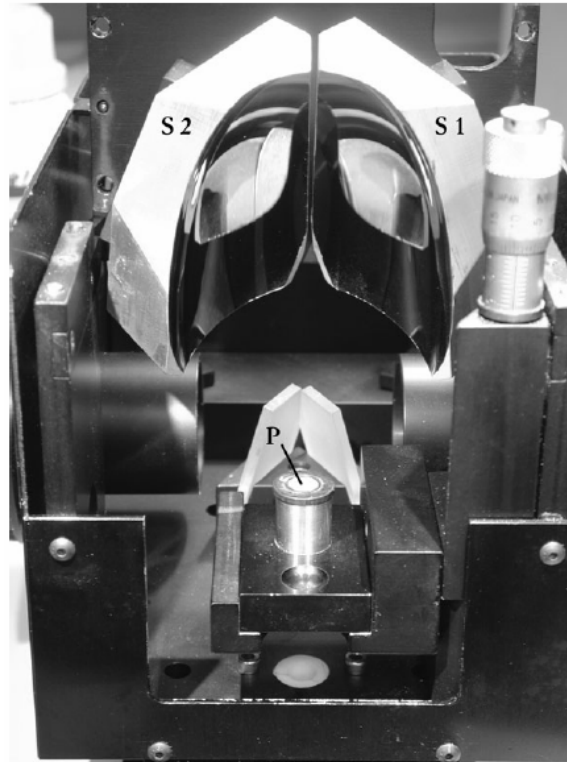


Abbildung 14: Aufgeklappter *Praying-Mantis*-Aufsatz am UV-Vis-Spektrometer. Mit S1 und S2 sind die Ellipsoidspiegel, mit P die Probe gekennzeichnet. (Abbildung übernommen aus ^[125]).

Grundsätzlich lassen sich bei der Remissionsspektroskopie zwei Grenzfälle unterscheiden, die von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängen. Zum einen kommt es an einer ideal glatten Oberfläche zur Spiegelreflexion (Einfallswinkel des Lichtes gleich Ausfallswinkel) zum anderen kommt es an einer ideal matten Oberfläche zur diffusen Reflexion bei der die beobachtbare Strahlungsdichte isotrop ist. Bei der real auftretenden Reflexion an Pulvern handelt es sich weder um eine rein reguläre oder rein diffuse Reflexion, sondern immer um eine Mischung beider Fälle.

Das Zustandekommen der diffusen Reflexion hängt von der Größe der Partikel des Feststoffs ab. Ist der Durchmesser der Partikel deutlich größer als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, so kann das Licht an allen Grenzflächen des Teilchens reflektiert werden. Jede einzelne Fläche eines Partikels wirkt dann wie ein Elementarspiegel, wobei das Licht, aufgrund der statistischen Verteilung der Ausrichtung dieser Spiegel, in alle Raumrichtungen reflektiert wird. Daher kommt es (außer an der äußeren Oberfläche der Probe) zu Mehrfachreflexionen sowie zur Beugung und Brechung des Lichtes. Ist hingegen der Partikeldurchmesser deutlich kleiner als die Wellenlänge des

eingestrahlt. Lichtes, so kommt es zur Streuung. Diese kann sogar noch gesteigert werden, wenn die Abstände zwischen den Partikeln ungefähr der Größenordnung der Partikeldurchmesser entsprechen. So kann es zu Mehrfachstreuung sowie zu Interferenzen kommen, aus denen letztendlich eine isotrope Streustrahlung resultiert.

Dieser Sachverhalt führt dazu, dass bei der Reflexionsspektroskopie die Intensitätsabnahme des reflektierten Lichtes eben nicht nur auf die Absorption des Chromophors (wie in der Transmissionsspektroskopie) zurückzuführen ist sondern auch auf Streu-, Beugungs- und Brechungseffekte innerhalb der Probe. Um jedoch auch bei Festkörpern ein reines Absorptionsspektrum zu erhalten, welches nicht durch die o.g. Effekte „verfälscht“ ist, müssen genau diese Anteile „herausgefiltert“ werden. Dies gelingt mit der Kubelka-Munk-Theorie, welche es ermöglicht, alle auftretenden Strahlungsflüsse in Pulvern oder Dispersionen in einer Gesamtgleichung zusammenzufassen.^[126] Die folgende **Abbildung 15** soll die theoretischen Überlegungen dieses Modells graphisch veranschaulichen.

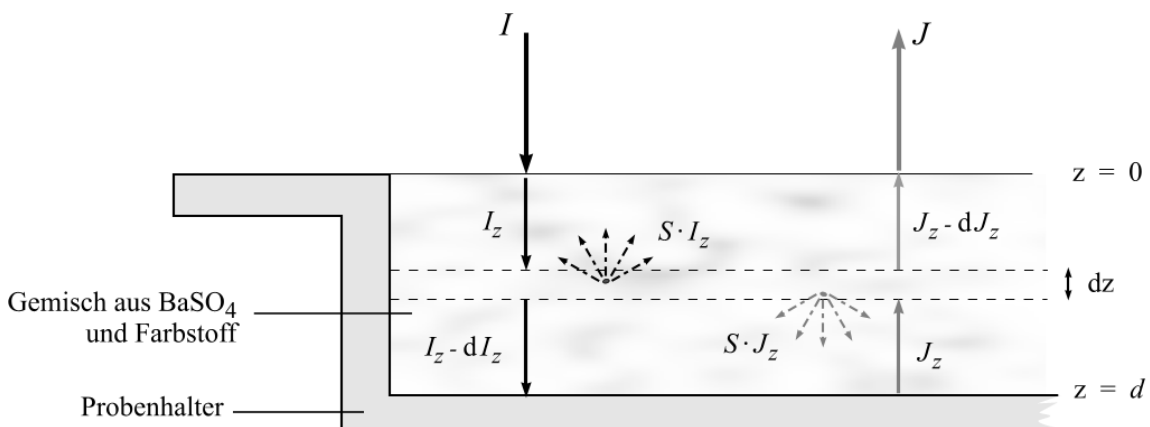


Abbildung 15: Übersicht über die in der Kubelka-Munk-Theorie berücksichtigten Strahlungsflüsse in Festkörpern oder Dispersionen. Die Intensität des einfallenden Lichtes wird mit I und die des emittierten mit J gekennzeichnet.

Bei dieser Theorie wird die gesamte auftretende Strahlung in zwei gegenläufige Flüsse unterteilt, welche entweder in (z) -Richtung oder in $(-z)$ -Richtung fließen. Unter der Annahme, dass eine isotrope Strahlungsintensität bzgl. des Winkels auftritt, ergibt die Integration über den gesamten Raum eine mittlere freie Weglänge von $2dz$ für das Intervall dz . Trifft nun ein Lichtstrahl mit einer bestimmten Intensität I_0 auf die zu untersuchende Probe, so wird dieser beim Durchgang durch das Intervall dz um den

Betrag von dI_z abgeschwächt. In welchem Maß die Intensität abnimmt hängt dabei vom Absorptionskoeffizienten K und vom Streukoeffizienten S ab:

$$dI_z = -K \cdot I_z dz - S \cdot I_z dz + S \cdot J_z dz$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die Strahlungsintensität im Intervall dz durch die Terme $K \cdot I_z dz$ bzw. $S \cdot I_z dz$, also durch Absorptions- und Streuprozesse, abgeschwächt wird. Da es aber auch beim reflektierten Strahl mit der Intensität J_z zur Rückstreuung, also in Richtung z kommt, erhöht sich die Intensität des einfallenden Strahls um den Betrag des Terms $S \cdot J_z dz$. Der Faktor von 2 für die mittlere freie Weglänge wurde in den Koeffizienten K und S berücksichtigt.

Analog dazu gilt für die Intensitätsabnahme des reflektierten Strahls im Intervall dz :

$$dJ_z = +K \cdot J_z dz + S \cdot J_z dz - S \cdot I_z dz$$

Das Reflexionsvermögen R ist definiert als das Verhältnis der Intensitäten des reflektierten zum einfallenden Strahl:

$$R = \frac{J_z}{I_z}$$

Der Gesamtstrahlungsfluss lässt sich demnach wie folgt beschreiben:

$$\frac{dR}{S \cdot dz} = -2R \cdot \left(\frac{S+K}{S} \right) + R^2 + 1$$

Hieraus erhält man nach Lösung der Differentialgleichung und Integration über eine unendlich große Schichtdicke die Kubelka-Munk-Funktion. Die Gesamtreflektivität der unendlich dicken Probenschicht wird als absolute Reflektivität (R_∞) bezeichnet.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

Da der Streukoeffizient S in den meisten Fällen wellenlängenunabhängig ist [$S(\lambda) = \text{const.}$], verhält sich die Gesamtreflexion direkt proportional zur Absorption:

$$F(R_{\infty}) \propto K \propto A$$

Unter gewissen Voraussetzungen kann das durch die Kubelka-Munk-Funktion erhaltene Spektrum als identisch mit dem Absorptionsspektrum betrachtet werden. Dazu gehört, dass die Einstrahlung in die Probe diffus erfolgen muss, was beispielsweise dann gewährleistet ist, wenn die Absorption der Probe im Verhältnis zu ihrer Streuung schwach ist. Dies ist zu erreichen, indem man die Probensubstanz mit einem Weiß-Standard stark verdünnt ($F(R) \leq 1$) und so das einfallende Licht zuerst am Standard diffus gestreut wird bevor es von der zu untersuchenden Substanz absorbiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck Bariumsulfat verwendet. Da die Kubelka-Munk-Theorie von absoluten Reflektivitäten ausgeht, ist es notwendig zuvor den Weiß-Standard als Referenz zu vermessen und seine Reflektivität gleich eins zu setzen.

Eine weitere Voraussetzung für die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Funktion ist die unendlich dicke Probenschicht. Da diese in der Praxis natürlich nicht zu realisieren ist, muss man sich hier mit einer „Näherung“ behelfen, wobei sich jedoch gezeigt hat, dass gerade bei stark streuenden Proben wie Pulvern eine Schichtdicke von wenigen Millimetern ausreichend ist. Darüber hinaus muss besonderes Augenmerk auf die Probenpräparation gelegt werden: Da die Kubelka-Munk-Theorie verlangt, dass der Anteil an diffuser Reflexion deutlich größer ist als der Anteil an regulärer Reflexion, muss die Probenoberfläche sehr glatt, aber nicht glänzend sein. Zusätzlich dazu stellt die Spiegelgeometrie des verwendeten *Praying-Mantis*-Aufsatzes sicher, dass der einfallende Lichtstrahl in einem Winkel auf die Probe trifft, bei dem keine reguläre Reflexion auftritt, welche bei einer gerichteten Einstrahlung sich noch verstärken könnte. Des Weiteren darf die zu untersuchende Probe weder Inhomogenitäten aufweisen noch fluoreszieren.

Die in dieser Arbeit gezeigten UV-Vis-Spektren von Festkörpern wurden auf einem Cary 5E Spektrometer der Fa. *Varian* bestückt mit einem *Praying-Mantis*-Aufsatz der Fa. *Harrick* angefertigt.

Die Aufnahmen von UV-Vis-Spektren in Lösung wurden auf einem Agilent/HP-8453 Spektrometer im Bereich von 200 bis 800 nm angefertigt. Hierbei wurden die Lösungen so weit verdünnt, dass die gemessenen Absorptionswerte knapp unterhalb von eins lagen.

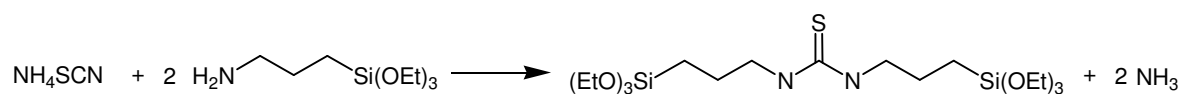
5. Ergebnisse und Diskussion

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Erzeugung neuartiger bis-silylierter Vorläuferverbindungen zur Synthese von periodisch mesoporösen Organosilicas. Bezüglich der in Abschnitt „Motivation/Aufgabenstellung“ drei angegebenen Hauptthemen – Adsorption, Farbigkeit, kristallähnliche Porenwände – wurden hier eher prinzipielle Machbarkeitsstudien unternommen („sind diese Systeme überhaupt auf den bisher bekannten Routen zugänglich?“), als eine Optimierung dieser Eigenschaften durch ausgedehnte Reihenexperimente („Feintuning von Systemen, deren Eignung für die vorgesehenen Zwecke bereits belegt ist“) angestrengt. Diese Arbeit ist somit als interdisziplinär anzusehen, da die Synthese und Charakterisierung der Vorläuferverbindungen auf dem Gebiet der klassischen organischen Synthese anzusiedeln ist, während die weiteren Umsetzungen bzw. Charakterisierungen der erhaltenen neuen Hybridmaterialien in den Bereich der anorganisch/analytischen Chemie bzw. der Materialwissenschaften fallen.

5.1. Mesoporöse Hybridmaterialien als potentielle Adsorbentien

5.1.1. Thioharnstoff-funktionalisierte Hybridmaterialien

Synthese des Precursors *N,N'*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)thioharnstoff (BTEPT):



Synthese der Hybridmaterialien im Alkalischen

Zunächst wurden Ansätze mit dem BTEPT-Precursor und OTAC als SDA unter alkalischen Bedingungen durchgeführt. In der ersten Ansatzreihe wurde das BTEPT/OTAC Verhältnis bei gleich bleibendem pH-Wert und konstantem BTEPT/Wasser Verhältnis variiert. Folgende **Tabelle 2** gibt eine Übersicht über die eingestellten molaren Verhältnisse der Ansätze.

Tabelle 2: Zusammenstellung der eingestellten molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von Thioharnstoff-verbrückten Organosilicas im Alkalischen mit OTAC als SDA.

Probenbez.	BTEPT	OTAC	NaOH	Wasser
BTEPT-8	1	0,2	2,5	372,75
BTEPT-7	1	0,4	2,5	372,75
BTEPT-6	1	0,6	2,5	372,75
BTEPT-5	1	0,8	2,5	372,75
BTEPT-4	1	1	2,5	372,75
BTEPT-2	1	1,2	2,5	372,75
BTEPT-3	1	1,4	2,5	372,75
BTEPT-9	1	1,6	2,5	372,75
BTEPT-10	1	1,8	2,5	372,75

Der Precursor löste sich in allen Fällen bei der 24-stündigen Hydrolyse-Prozedur vollständig auf, so dass klare Lösungen entstanden. Nach der Hydrothermalbehandlung wurde jeweils ein weißes Pulver erhalten.

Es lässt sich anhand der Physisorptionsmessungen feststellen, dass sowohl Proben mit spezifischen Oberflächen von bis zu $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ als auch praktisch unporöse Materialien mit einer spez. Oberfläche von weniger als $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten wurden, wobei jedoch kein eindeutiger Trend bezüglich der Syntheseparameter auszumachen ist. Kein Hybridmaterial wies eine schmale Porendurchmesser-Verteilung auf, vielmehr handelte es sich hauptsächlich um mikroporöse Substanzen oder um solche, deren durchschnittliche Porengröße aufgrund der extrem breiten Verteilung nicht exakt angegeben werden kann. Entsprechend ergaben die meisten Proben keine eindeutig zuzuordnenden Isothermentypen. Eine Ausnahme stellt die Probe BTEPT-2 dar, die sich als mikroporös erwies, eine typische Typ-I-Isotherme zeigte und eine spez. Oberfläche von $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufwies (s. **Abbildung 16**). Der stufenartige Abfall des Desorptionsastes bei ca. $0,48 \text{ } p/p^0$ kommt aufgrund einer gehinderten und in der Folge schlagartigen Verdampfung des Stickstoffs zustande und ist kein Indiz für das Vorliegen von Mesoporen.^[*]

^[*] Der hier beschriebene Effekt (im engl. *tensile strength effect*) kommt aufgrund von Unregelmäßigkeiten der Porengeometrie zustande. Handelt es sich bei den vorliegenden Poren nicht um exakt zylindrische, sondern kommen beispielsweise Einschnürungen bzw. Porenverengungen (Flaschenhalsporen) an den Porenoberflächen vor, so kann beim Desorptionsvorgang der Meniskus des flüssigen Stickstoffs, der sich von den Porenöffnungen ins Poreninnere bewegt, an diesen Fehlstellen „hängenbleiben“. Die weitere Verdampfung der flüssigen Phase aus dem

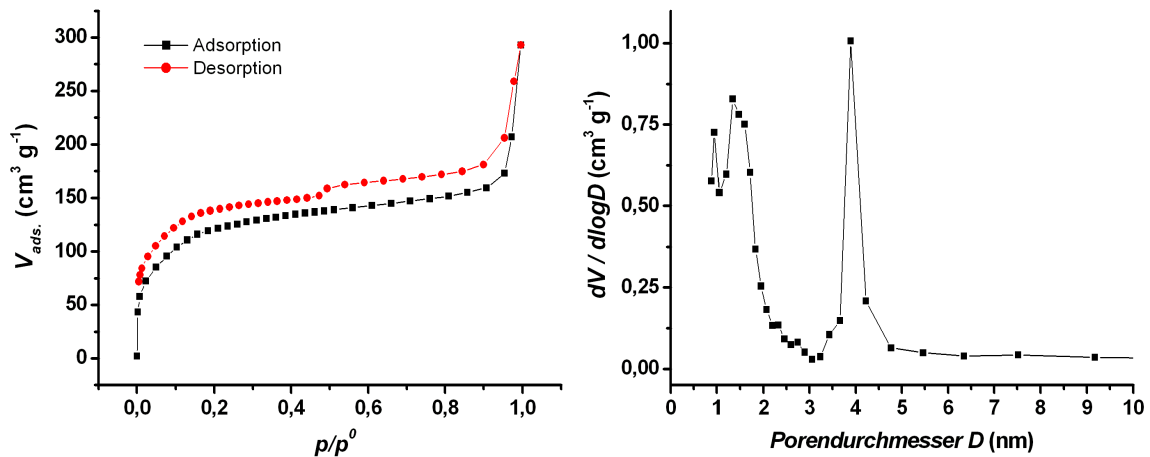


Abbildung 16: N₂-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) der Probe BTEPT-2 (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Desorptionsastes nach BJH (rechts).

Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme aller Proben ergab, dass es sich vorwiegend um röntgenamorphe Substanzen handelt, bei denen keine Vorzugsorientierung der Poren vorliegt. Lediglich die Ansätze BTEPT-2 und -3 lieferten Materialien, deren Diffraktogramme im Kleinwinkelbereich einen relativ scharfen Reflex bei $2\theta = 2,23^\circ$ ($d = 3,96 \text{ nm}$) aufweisen (s. **Abbildung 17, links**). Da hier jedoch weitere Reflexe im Kleinwinkelbereich fehlen, ist eine exakte Strukturzuordnung des Porensystems nicht möglich, weshalb davon auszugehen ist, dass es sich hierbei eher um eine wurmloch- bzw. schwammartige Porenstruktur handelt, was auch ansatzweise anhand der TEM-Aufnahme deutlich wird (s. **Abbildung 17, rechts**).

Poreninneren kann somit gehindert werden und es kommt bei weiterer Erniedrigung des Drucks, zu einer schlagartigen Verdampfung des flüssigen Stickstoffs, einhergehend mit einer steilen Abnahme des adsorbierten Volumens. Diese „Stufe“ macht sich dann als Peak in der Porendurchmesserverteilungskurve bemerkbar, obwohl es sich dabei natürlich nicht um tatsächlich vorliegende Mesoporen, dieses entsprechenden Radius handelt. Im Folgenden taucht dieses Phänomen noch häufiger und typischerweise bei Relativdrücken von ca. $p/p^0 = 0,4\text{--}0,5$ auf.^[127,128]

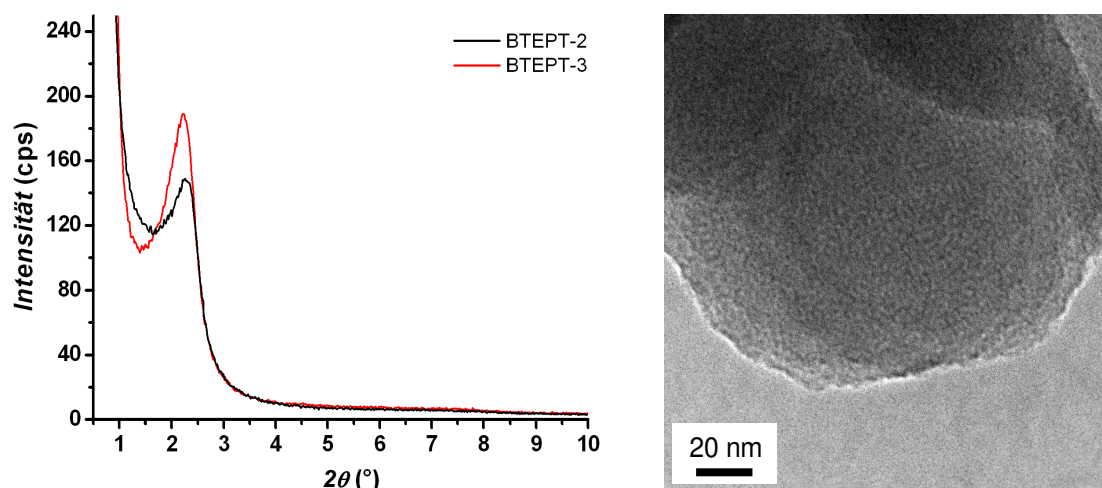


Abbildung 17: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben BTEPT-2 und BTEPT-3 im Bereich von $0,5 - 10^\circ 2\theta$ (links) sowie TEM-Aufnahme der Probe BTEPT-3 (rechts)

Um zu überprüfen, inwieweit der eingesetzte Precursor auch nach der Synthese der Hybridmaterialien noch intakt ist, wurden von den extrahierten Pulvern IR-Spektren aufgenommen.^[*] Es zeigte sich anhand von charakteristischen Schwingungen (Details siehe Zusammenstellung in **Abbildung 18**), dass der organische Bestandteil des Thioharnstoffderivates sich im porösen Material unbeschädigt wieder fand.

^[*] Ob die organische Brücke tatsächlich integraler Bestandteil des Hybridmaterial ist, lässt sich aufgrund von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen nicht zweifelsfrei feststellen. Dies konnten Hoffmann *et al.*^[129] kürzlich aufgrund der Tatsache nachweisen, dass die Si-C-Schwingungen nicht eindeutig im IR-/Raman-Spektrum zuzuordnen sind. Diese Einschränkung gilt im Folgenden für alle schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an organisch-anorganischen Hybridmaterialien.

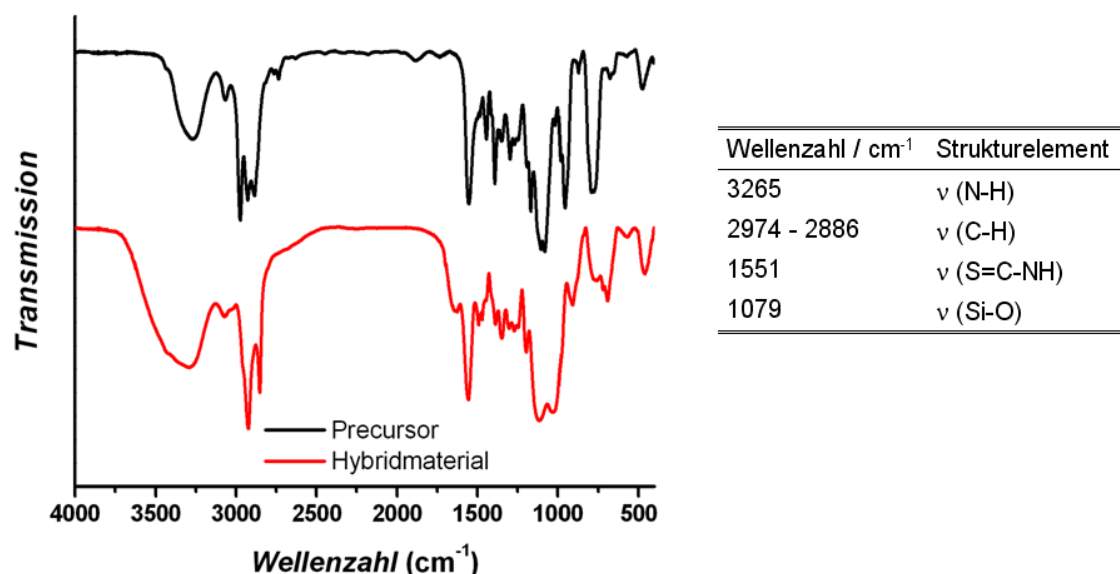


Abbildung 18: Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren des BTEPT-Precursors und des entsprechenden Hybridmaterials, die Messdaten des Precursors wurden um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links); Zusammenstellung der beobachteten Banden des Hybridmaterials und deren Zuordnung (rechts).

Synthese von Hybridmaterialien im Sauren

Es wurde ferner untersucht, ob sich strukturierte Materialien mit diesem Precursor im Sauren unter Verwendung von nicht-ionischen Tensiden wie P123[®] und Brij[®] 76 erzeugen lassen. So wurden in mehreren Ansatzreihen die unterschiedlichsten Syntheseparameter variiert. In den Experimenten, in denen P123[®] als SDA verwendet wurde, konnten lediglich Materialien erhalten werden, die nahezu unporös waren (max. spezifische Oberfläche 63 m² g⁻¹) und deren röntgenographische Untersuchung keinen Hinweis auf eine Strukturierung der Poren oder der Gerüstbausteine gab.

Der Einsatz von Brij[®] 76 lieferte ebenfalls sowohl bei unterschiedlichen pH-Werten als auch bei unterschiedlichen SDA-Konzentrationen kein mesoporöses Material. Zwar war es möglich, Pulver mit einer spez. Oberfläche von 180 m² g⁻¹ zu erzeugen, jedoch lagen dann vorwiegend Mikroporen oder sehr uneinheitliche Mesoporen vor. Darüber hinaus konnte auch in den P-XRD Daten kein Hinweis darauf gefunden werden, dass es zur Ausbildung von geordneten Strukturen kam, weder das Porensystem noch die Porenwand betreffend.

Abschließend lässt sich zu den Umsetzungen mit diesem Thioharnstoff-funktionalisierten Precursor folgendes festhalten: a) Die Umsetzung im Basischen mit OTAC als SDA führten teilweise zu porösen Materialien, die partielle Periodizität aufweisen; b) im Säuren war es weder mit P123[®] noch mit Brij[®] 76 möglich, (hoch-)poröse Materialien aufzubauen. Auch jegliche Art der Strukturierung schlug unter den hier untersuchten Synthesebedingungen fehl. Grundsätzlich scheint es äußerst problematisch zu sein, aus Precursoren, die nicht über ein starres, sondern vielmehr über ein flexibles (freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindungen) Grundgerüst verfügen, wie in diesem Fall die Propylreste, in strukturierte, mesoporöse Materialien zu überführen.

Vorversuche zum Adsorptionspotential für Schwermetallkationen.

Ungeachtet ihrer konkreten Porositätsmerkmale wurden erste Versuche unternommen, das Potential dieser Materialien hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften für Schwermetallkationen zu untersuchen. Eine der aussichtsreichen Materialproben (BTEPT-2, $S_{BET} = 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) wurde als Adsorbens in zwei Ansätzen verwendet und zunächst mit einer 0,1 molaren Silbernitratlösung versetzt und gerührt. Nach jeweils 24 Stunden bzw. 7 Tagen wurde der Feststoff abfiltriert und anschließend der Gehalt an Ag^+ -Ionen in jedem der Filtrate zweimal potentiometrisch bestimmt. Die rechnerische Adsorptionskapazität, d.h. die Menge, die sich aus der Annahme ergibt, dass die Abnahme der Ag^+ -Ionenkonzentration im Filtrat auch der Adsorptionsmenge entspricht, lag für den Ansatz, der nach 24 Stunden untersucht wurde, zwischen 86,2 und 51,7 mg Ag^+ / g Hybridmaterial bzw. zwischen 224,4 und 103,5 mg Ag^+ / g Hybridmaterial für die Probe, die nach 7 Tagen untersucht wurde. Die Schwankungsbreite der jeweiligen Wertepaare macht deutlich, dass in diesem Fall die potentiometrische Bestimmung mit einer Ag/AgCl -Einstabmesskette mit einem erheblichen Unsicherheitsfaktor behaftet ist. Darüber hinaus gibt es Grund, an der Gültigkeit der oben gemachten Annahme bezüglich der Adsorptionskapazität zu zweifeln, da es während der Experimente zu braunschwarzen Verfärbungen der zuvor weißen Pulver kam, was darauf hindeutet, dass möglicherweise die Silberionen nicht adsorbiert wurden, sondern vielmehr mit den Schwefelatomen unter Abbau der organischen Brücke zu schwerlöslichem Silbersulfid reagiert haben. Die hier ermittelten Werte sind z.B. im Vergleich zu den von Zhang *et al.*^[130] bestimmten Adsorptionsmengen (hier: Adsorption von Hg^{2+} -Ionen in mesoporöse Systeme mit Tetrasulfidbrücken; 627 – 2710 mg g^{-1}) als sehr niedrig

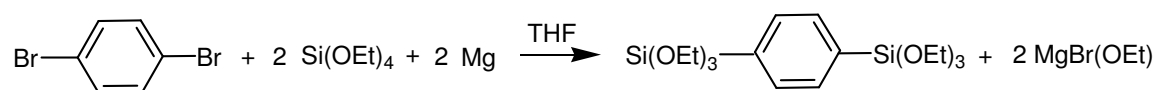
einzustufen, was die Eignung dieses Thioharnstoff-verbrückten Hybridmaterials als Adsorbens für thiophile Schwermetallkationen fraglich erscheinen lässt.

5.2. Untersuchungen zur systematischen Verlängerung konjugierter π -Systeme mit und ohne Heteroatom in PMOs

5.2.1. 1,4-Benzol-verbrückte mesoporöse Hybridmaterialien

Die Synthese von Benzol-verbrückten PMOs sowohl unter sauren als auch unter alkalischen Bedingungen ist schon seit längerem in der Literatur bekannt und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nur am Rande untersucht. Diese PMOs wurden in der Reihenuntersuchung zur UV-Vis-Absorption von Hybridmaterialien mit konjugierten π -Elektronen verwendet (s. Kapitel 5.3.), so dass eine kurze Beschreibung der Synthese und Charakterisierung dieser Stoffe hier gerechtfertigt scheint.

Synthese des Precursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB)



Synthese von 1,4-Benzol-verbrückten PMO im Alkalischen

Die Synthese von Benzol-verbrückten PMO im Alkalischen wurde mit OTAC als SDA durchgeführt. Hierbei wurde folgende molare Zusammensetzung gewählt (Probenbez.: OTAC-3): BTEB (1,00) : OTAC (1,00) : NaOH (4,27) : Wasser (609).

Das erhaltene Pulver wurde nach dem Entfernen des Tensids röntgenographisch charakterisiert. Hierbei ist im Kleinwinkelbereich ($2\theta < 10^\circ$) neben einem intensiven Reflex bei $2\theta = 2,02^\circ$ noch ein weiteres, weniger gut aufgelöstes Signal bei $2\theta = 3,42^\circ$ zu erkennen, bei welchem es sich höchstwahrscheinlich um den (110)-Reflex einer 2D-hexagonalen Phase des Porensystems handelt. Der (200)-Reflex dieser Phase ist hier nicht eindeutig zuzuordnen, weshalb davon auszugehen ist, dass es sich nicht um ein besonders hochgeordnetes 2D-hexagonales Porensystem handelt, was auch in TEM-Aufnahmen (hier nicht gezeigt) deutlich wird. Im Weitwinkelbereich sind zudem einige Reflexe vorhanden, die das Vorhandensein einer kristallähnlichen Porenwandstruktur belegen (s. **Abbildung 19**). Die neben dieser Abbildung stehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Reflexlagen und deren Zuordnung.

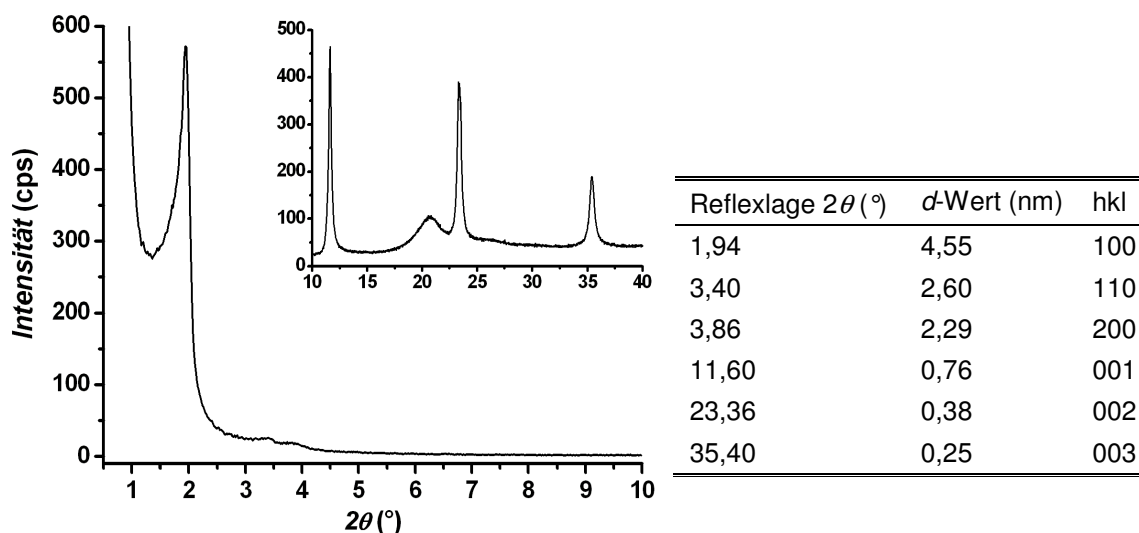


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Benzol-verbrückten PMOs (Probe OTAC-3), welches im Alkalischen mit OTAC als SDA hergestellt wurde (links); tabellarische Zusammenfassung der Reflexlagen sowie der entsprechenden d -Werte sowie deren Zuordnung (rechts).

Die Isothermen der Physisorptionsmessung zeigen den Verlauf des Typs IV (s. **Abbildung 20**). Die Tatsache, dass der Desorptionsast nicht direkt auf dem Adsorptionsast liegt und es daher zur Ausbildung einer schwachen H4-Hysterese kommt, ist vermutlich auf das Vorhandensein eines geringen Anteils von keil- bzw. schlitzförmigen Mesoporen zurückzuführen. Der mittlere Porendurchmesser liegt bei ca. 2,8 nm und die spezifische Oberfläche beträgt $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

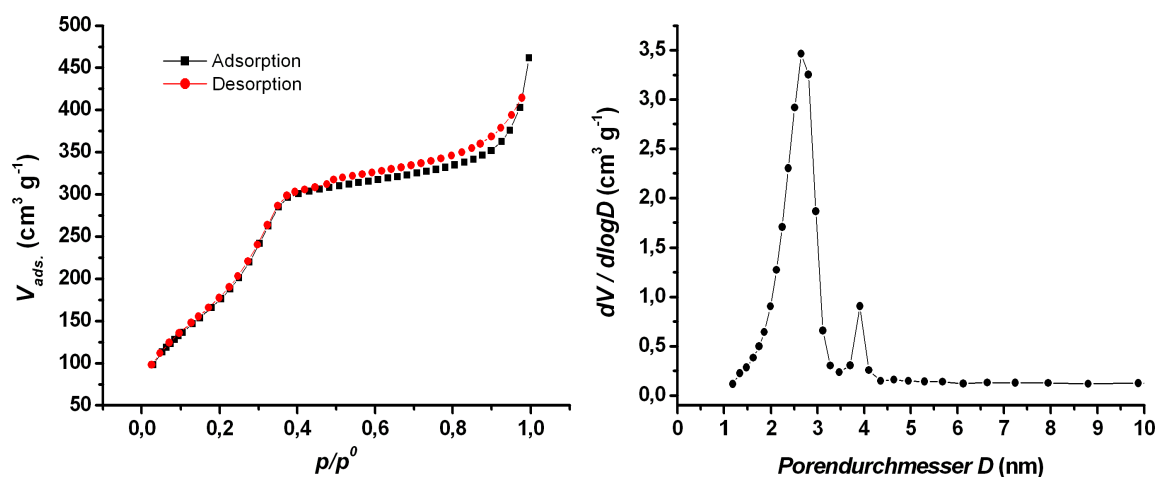


Abbildung 20: N_2 -Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) der Probe OTAC-3 (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Desorptionsastes nach BJH (rechts).

Synthese von 1,4-Benzol-verbrückten PMO im Sauren

Die Synthese von Benzol-verbrückten PMO im Sauren wurde mit P123[®] als SDA durchgeführt. Hierbei wurde folgende molare Zusammensetzung gewählt (Probenbez.: P123-1): BTEB (1,00) : P123[®] (0,07) : HCl (0,98) : Wasser (270).

Das erhaltene weiße Pulver wurde nach dem Extrahieren röntgenographisch und bzgl. der Sorptionseigenschaften untersucht.

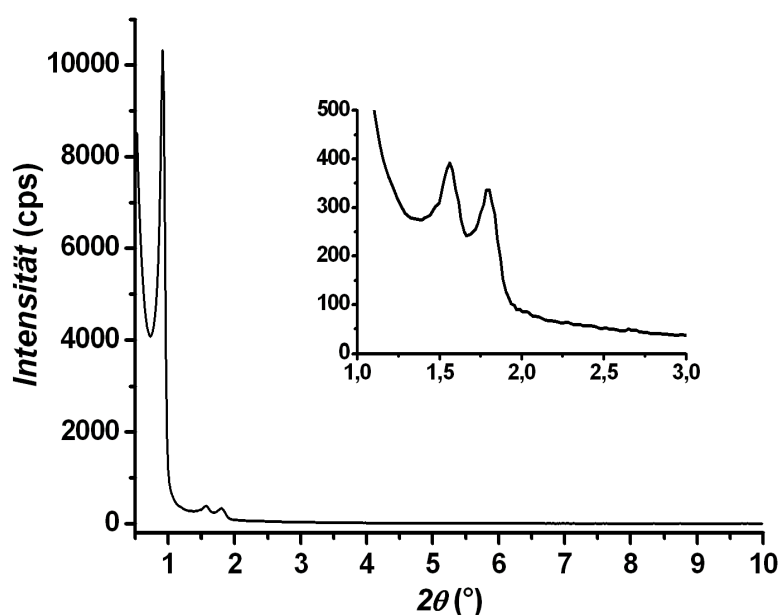


Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe P123-1, ein Benzol-verbrücktes PMO, mit vergrößertem Ausschnitt des Winkelbereiches von 1 bis 3 ° 2θ .

Die gut aufgelösten und intensiven Reflexe bei $2\theta = 0,92^\circ$ (100), $1,56^\circ$ (110) und $1,80^\circ$ (200) des Röntgenpulverdiffraktogramms (s. **Abbildung 21**) belegen das Vorhandensein einer hochgeordneten, 2D-hexagonalen Mesophase (diese ist auch der TEM-Aufnahme in **Abbildung 22** zu entnehmen). Im Weitwinkelbereich (hier nicht abgebildet) sind jedoch keine Reflexe auszumachen, was darauf hindeutet, dass keine Vorzugsorientierung der organischen Brücken vorliegt, also keine kristallähnlichen Porenwände existieren.

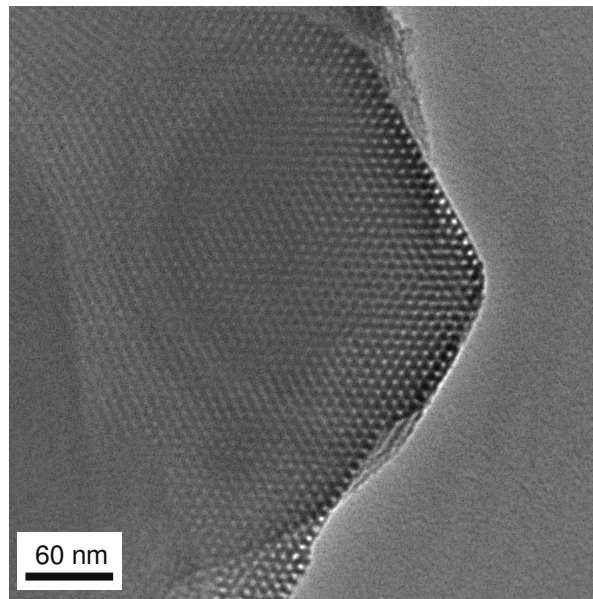


Abbildung 22: TEM-Aufnahme eines 1,4-Benzol-verbrückten PMOs, welches im Sauren unter Verwendung von P123[®] als SDA hergestellt wurde (Probe P123-1).

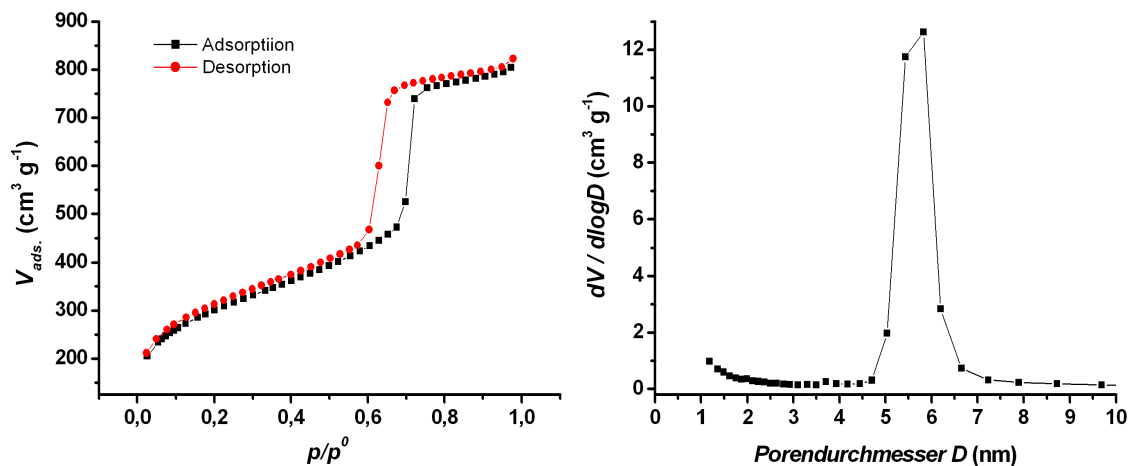
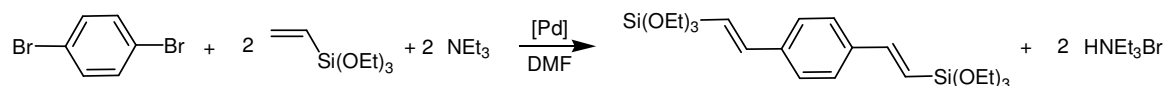


Abbildung 23: N₂-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) der Probe P123-3 (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Desorptionsastes nach BJH (rechts).

Die Isotherme der Physisorptionsuntersuchung dieser Probe zeigt den typischen Verlauf einer Typ-IV-Isotherme mit einer Hysterese des Typs H1, welche auf das Vorliegen von einheitlichen, zylindrischen Mesoporen hinweist (s. **Abbildung 23**). Der mittlere Porendurchmesser liegt bei 5,6 nm und die spezifische Oberfläche dieses Materials beträgt 1033 m² g⁻¹.

5.2.2. 1,4-Divinylbenzol-verbrückte periodisch mesoporöse Organosilicas^[*]

Synthese des Precursors 1,4-Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB):



Synthese der entsprechenden Hybridmaterialien

Bei den Versuchen strukturierte, mesoporöse Hybridmaterialien aufzubauen wurden sowohl Ansätze im basischen als auch im sauren Milieu verfolgt. Die sauren Ansätze mit P123[®] als SDA verliefen im Wesentlichen erfolglos, es konnten lediglich unporöse, röntgenamorphe Materialien erhalten werden (Ergebnisse hier nicht gezeigt). Im Basischen konnten jedoch unter Verwendung zweier verschiedener SDAs (OTAC/CTAB) und unter optimierten Synthesebedingungen PMOs (mit kristallähnlichen Porenwänden) hergestellt werden. Aufgrund von TEM-Aufnahmen, denen zu entnehmen war, dass neben Bereichen mit streng 2D-hexagonaler Ordnung auch Areale existierten, die vom FSM-Bildungsmechanismus (engl. *folded sheet mechanism*, *FSM*) aus betrachtet unfertig schienen, wurden Experimente mit systematischer Variation der Hydrothermalbehandlungsdauer durchgeführt (s. Kapitel 5.2.2.1., Abschnitt A). In dieselbe Richtung gehen schließlich Untersuchungen zur zeitlichen Abfolge der Bildung der mesoskopischen Ordnung einerseits und der Ausbildung geordneter Porenwände andererseits, die Mithilfe von *in-situ*-SAXS-Messungen erfolgten (s. Kapitel 5.2.2.1., Abschnitt B).

Synthese mit ionischen Tensiden im Basischen

In zwei Versuchsreihen wurde OTAC als SDA eingesetzt, wobei in der ersten bei gleich bleibendem BTEVB/NaOH/Wasser-Verhältnis (pH-Wert = 13,3) die Tensidkonzentration und in der zweiten bei gleich bleibendem BTEVB/OTAC/Wasser-Verhältnis der pH-Wert von 12 bis 14 in Schritten von 0,5 pH-Einheiten variiert wurde (s. **Tabelle 3**).

[*] Das nachfolgende Kapitel beschreibt die Synthese und Charakterisierung eines gänzlich neuen periodisch mesoporösen Organosilicas und wird daher ausführlicher behandelt als die anderen Systeme. Zeitgleich und unabhängig von dieser Arbeit wurde dieses PMO von Sayari und Mitarbeitern entwickelt (s. Lit. [47] sowie 2. Artikel in der Publikationsliste im Anhang dieses Dokuments).

Tabelle 3: Zusammenstellung der eingestellten molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten Hybridmaterialien im Alkalischen mit OTAC als SDA (pH = 13,3).

Probenbez.	BTEVB	OTAC	NaOH	Wasser
Ca 2	1	0,4	2,5	661
Ca 3	1	0,8	2,5	661
Ca 4	1	1,2	2,5	661
Ca 5	1	1,6	2,5	661
Ca 6	1	2,0	2,5	661

Mit den eingestellten Syntheseparametern der ersten Versuchsreihe gelang es nicht, eine mesoskopische Ordnung zu erzeugen. Allerdings konnte anhand von P-XRD-Daten der extrahierten Pulver ein kristallähnliches Arrangement der organischen Brücken innerhalb der Porenwand festgestellt werden (s. **Abbildung 24**). **Tabelle 4** enthält die Reflexlagen sowie die zugehörigen d -Werte des Diffraktogramms am Beispiel der Probe Ca 6, die eine Periodizität von 1,19 nm aufweist.

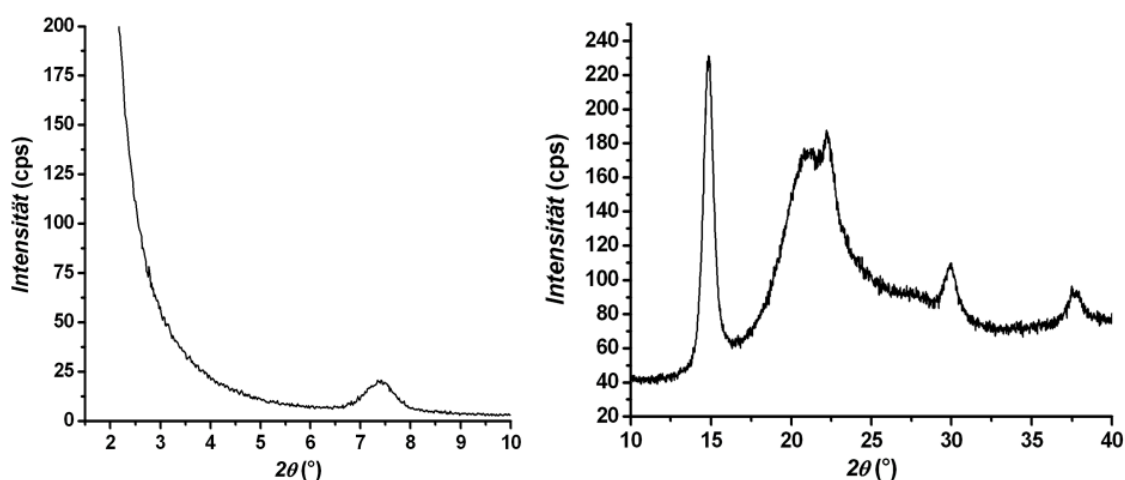


Abbildung 24: Röntgenpulverdiffraktogramm eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten Hybridmaterials hergestellt mit OTAC als SDA im Alkalischen (Probe Ca 6), Winkelbereich $0,5$ bis $10^\circ 2\theta$ (links), Winkelbereich 10° bis $40^\circ 2\theta$ (rechts).

Tabelle 4: Zusammenstellung der Reflexlagen und der entsprechenden d -Werte eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten Hybridmaterials (Probe Ca 6).

Reflexlage $2\theta(^{\circ})$	d -Wert (nm)	hkl
7,42	1,19	001
14,79	0,60	002
22,19 ^{a)}	0,40	003
29,88	0,30	004
37,60	0,24	005

a) Der Reflex bei $2\theta = 22,19^{\circ}$ erscheint nur als Schulter aufgrund des relativ intensiven und breiten Signals des amorphen Halos.

Die Werte für die spezifischen Oberflächen lagen bei diesen Proben zwischen $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Vor dem Hintergrund, dass OTAC als SDA eingesetzt wurde, das gewöhnlich zu Porendurchmessern von 2 – 4 nm führt, ist die Größe der Mesoporen (bis zu 8,1 nm) erstaunlich (s. **Abbildung 25**). Die genaue Ursache hierfür ist noch ungeklärt, jedoch wäre es denkbar, dass hierbei der Precursor als eine Art „swelling agent“ für die Micelle fungiert. Dieser ungewöhnliche Effekt wurde nicht nur hier sondern auch bei fast allen nachfolgend beschriebenen Systemen beobachtet und wird daher ausführlich und übergreifend in Kapitel 5.5. diskutiert.

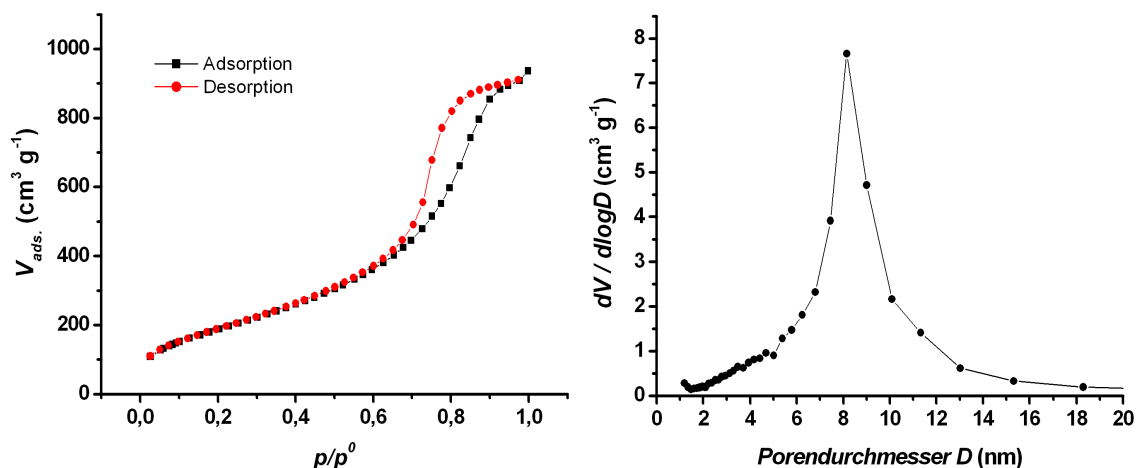


Abbildung 25: N₂-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) der Probe Ca 6 (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Desorptionsastes nach BJH (rechts).

In einer zweiten Versuchsreihe wurde ein BTEVB/OTAC-Verhältnis von 1:1,47 gewählt (ein Verhältnis welches Versuchsreihe 1 nicht enthielt) und der pH-Wert von 12 – 14 (Syntheseparameter siehe **Tabelle 5**). Interessanterweise kam es bereits bei $\text{pH} = 12$ zur Ausbildung einer kristallähnlichen Porenwandstruktur, deren Ordnung mit

steigendem pH-Wert zunahm. Zusätzlich zu dieser Anordnung trat eine Mesostruktur erst ab einem pH-Wert von 14 auf.

Tabelle 5: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs.

Probenbez.	BTEVB	OTAC	NaOH	Wasser	pH-Wert
Ca 7	1	1,47	11,90	661	14,0
Ca 8	1	1,47	3,80	661	13,5
Ca 9	1	1,47	1,20	661	13,0
Ca 10	1	1,47	0,38	661	12,5
Ca 11	1	1,47	0,12	661	12,0

In den Diffraktogrammen der Proben (eine Auswahl ist in **Abbildung 26** zusammengestellt) ist im Kleinwinkelbereich erst bei der Probe Ca 7, also bei einem pH-Wert von 14,0, bei $2\theta = 1,87^\circ$ ($d = 4,72$ nm) ein intensiver und scharfer Reflex zu erkennen, der zusammen mit den weniger gut aufgelösten Reflexen bei $2\theta = 3,2^\circ$ ($d = 2,76$ nm) und $2\theta = 3,7^\circ$ ($d = 2,38$ nm) auf ein hochgeordnetes 2D-hexagonales System von Mesoporen hinweist. Die Reflexe im Weitwinkelbereich sind wieder auf die periodische Anordnung der organischen Brücken innerhalb der Porenwand zurückzuführen, wobei hier die Intensität der Reflexe mit dem pH-Wert ansteigt und gleichzeitig die Halbwertsbreite sinkt.

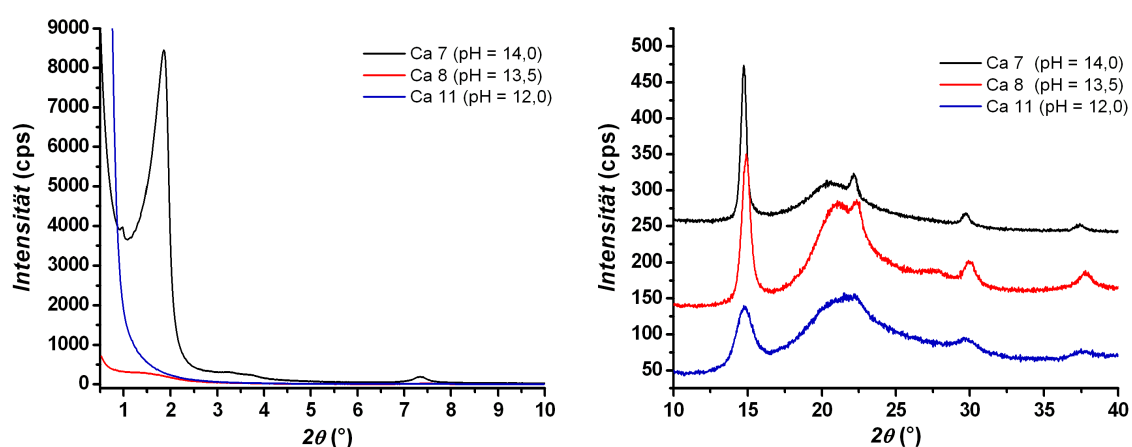


Abbildung 26: Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs hergestellt mit OTAC im Alkalischen bei unterschiedlichen pH-Werten, Winkelbereich $0,5$ bis 10° 2θ (links), Winkelbereich 10 bis 40° 2θ , die beiden oberen Diffraktogramme wurden um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (rechts).

Um genauere Einblicke in den molekularen Aufbau der Struktur des Hybridmaterials zu erhalten, wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt. Nachfolgend ist in **Abbildung 27** ein berechneter Ausschnitt aus der Porenwand dieses PMO-Materials gezeigt. Der theoretisch bestimmte Schichtabstand beträgt 1,13 nm, was mit dem anhand der P-XRD-Daten ermittelten Wert von 1,19 nm gut übereinstimmt. Interessanterweise liegen beide Werte unter der tatsächlichen Länge der Wiederholungseinheit die um zwei Si-O-Bindungen länger ist. Daraus folgt, dass die Brücken, wie auch auf dem durch Computersimulation erzeugten Bild ersichtlich, in Bezug auf die parallel orientierten Silicaschichten einen kleinen Winkel einschließen müssen.

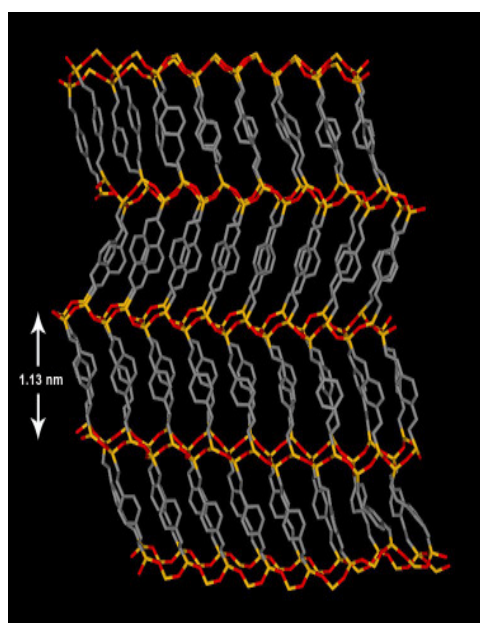


Abbildung 27: Ausschnitt eines durch Kraftfeldrechnungen geometrieoptimierten Modells der Porenwand eines 1,4-Divinylbenzol-berückten PMOs.

Die Physisorptionsmessung der Probe Ca 7 (s. **Abbildung 28**) zeigt den Verlauf einer Typ-IV-Isotherme. Die spezifische Oberfläche liegt bei $780 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und der mittlere Porendurchmesser beträgt OTAC-typische 2,8 nm. Der spontane Abfall des Desorptionsastes bei ca. $0,45 \text{ } p/p^0$ wie auch das daraus resultierende Maximum in der Porendurchmesserverteilung bei ca. 3,8 nm ist erneut auf den *tensile strength effect* (s. Fußnote auf Seite 59/60) zurückzuführen.

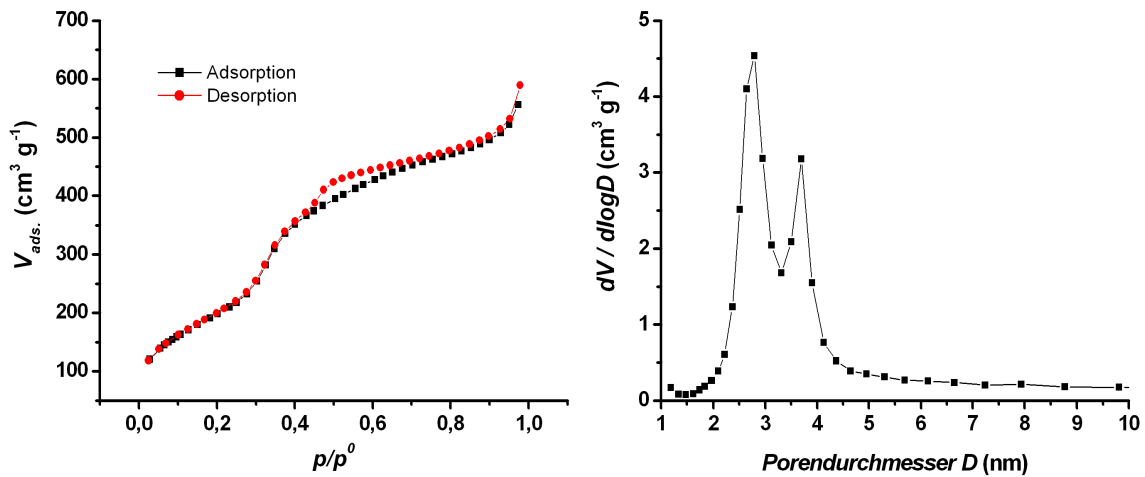


Abbildung 28: N₂-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) der Probe Ca 7 (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Desorptionsastes nach BJH (rechts).

Die TEM-Aufnahmen dieser Probe zeigen in der Ansicht senkrecht zur Porenachse (**Abbildung 29a**), geordnete Mesoporen, die sich über weite Bereiche des Partikels erstrecken. In Blickrichtung entlang der Porenachsen (**Abbildung 29b**) wird eine gute, lokale 2D-hexagonale Ordnung deutlich, die durch Bereiche mit lamellenartiger Struktur unterbrochen wird. Dabei zeichnen sie das Muster nach, das durch die hexagonalen Areale vorgegebenen ist (**Abbildung. 29c**). Somit liegen Indizien vor, dass a) bei der Bildung dieser Materialien ein FS-Mechanismus, also ein allmählicher Übergang von einer lamellaren zu einer hexagonalen Phase, zugrunde liegt und b) diese Umwandlung evtl. in einigen Bereichen bereits vollständig erfolgte, während sie in anderen Bereichen noch unvollständig blieb. Dies warf die Frage auf, ob nicht etwa längere Hydrothermalbehandlungszeiten zu einer noch besseren Ordnung führen sollten. Um auch den umgekehrten Fall zu überprüfen, wurden außerdem kürzere Zeiten als die Standardzeit von 24 Stunden mitberücksichtigt. Die entsprechenden Experimente und Ergebnisse sind in Kapitel 5.2.2.1., Abschnitt A dargelegt.

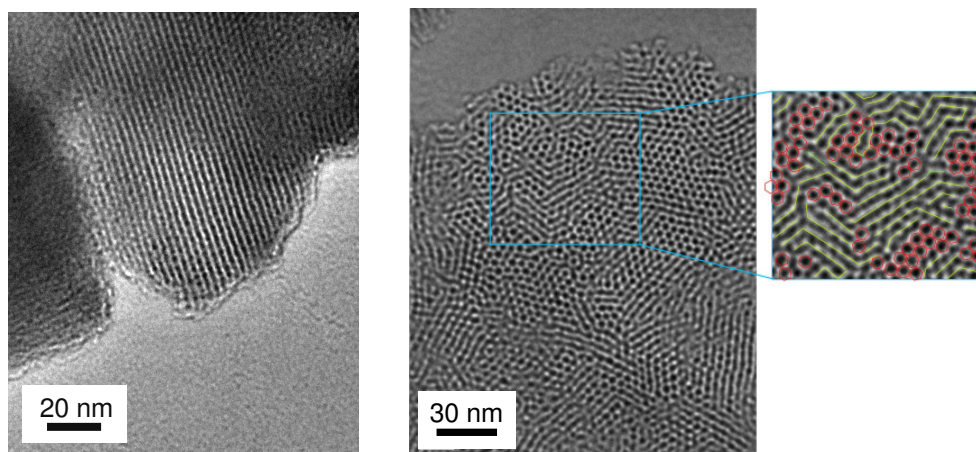


Abbildung 29: TEM Aufnahme eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs mit Blickrichtung senkrecht zur (links, **a**) und entlang (Mitte, **b**) der Porenachse; (rechts, **c**) vergrößerter Ausschnitt der mittleren TEM-Aufnahme, in denen die 2D-hexagonal geordneten Bereiche rot und die lamellaren Bereiche grün nachgezeichnet sind.

Um nachzuweisen, dass die organischen Bestandteile des Precursors auch in das PMO eingebaut wurden und sich nicht während der Synthese- bzw. Extraktionsprozedur zersetzten, wurden sowohl IR-, Raman-, ^{13}C -MAS-NMR- und ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen an den Hybridmaterialien durchgeführt.^[*]

Das Schwingungsspektrum des PMOs (s. **Abbildung 30**) zeigt, dass die organische Brücke innerhalb des Materials auch nach der Hydrothermalbehandlung bzw. nach der Extraktion intakt ist. Anhand der Bande bei 1605 und 1625 (Schulter, engl. *shoulder, sh*) Wellenzahlen, die den C=C-Doppelbindungen des Aromaten sowie den in Konjugation dazu stehenden olefinischen Doppelbindungen zugeordnet werden können, wird deutlich, dass kein Bindungsbruch an dieser Stelle stattfand. Zudem sind $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen (im Bereich zwischen 2800 und 3000 Wellenzahlen) im PMO nur noch als sehr schwache Banden auszumachen, die entweder auf eine nicht vollständige Entfernung des SDA hinweisen, oder aber auf das Vorhandensein von Ethoxygruppen hindeuten, die sich während der Extraktion mit Ethanol aus Silanolgruppen bildeten.

^[*] Es war nicht möglich, diese Charakterisierungen mit dem Probenmaterial der Probe Ca 7 durchzuführen, da die Ausbeute dieses Ansatzes für alle Untersuchungen nicht ausreichend war. Die nachfolgenden Charakterisierungen wurden mit der Probensubstanz des Ansatzes Ca 12 durchgeführt, welcher genau dieselben molaren Verhältnisse der Komponenten aufweist wie Ca 7, jedoch nur 12 und nicht 24 Stunden hydrothermal behandelt wurde.

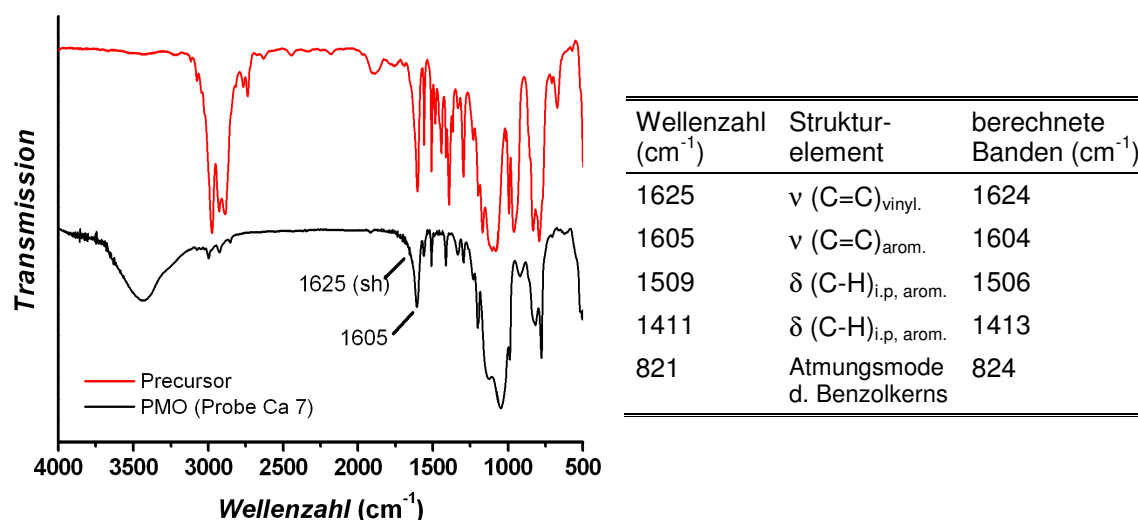


Abbildung 30: Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren des BTEVB-Precursors und des entsprechenden PMOs, die Messdaten des Precursors wurden um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links), Zusammenstellung der beobachteten Banden des Hybridmaterials und deren Zuordnung (rechts), sowie die durch DFT-Berechnungen mit Hilfe von Gaussian03 ermittelten Banden.

Sollten hingegen während der Synthese des PMO Additionsreaktionen an den reaktivsten Bestandteilen der organischen Brücke, nämlich den olefinischen Doppelbindungen, stattgefunden haben, so wären hier sicherlich deutlich stärkere Signale zu erwarten. Die Zuordnung der Banden wurde durch DFT-Berechnungen mit der Hilfe von Gaussian03 überprüft; die gemessenen und berechneten Werte zeigen eine exzellente Übereinstimmung.

Im Ramanspektrum (s. **Abbildung 31**) sind zwei Hauptsignale bei 1602 und 1176 cm^{-1} zu erkennen. Diese können zum einen der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung der vinylischen Doppelbindung und zum anderen einer Kombinationsschwingung bestehend aus der Atmungsmode des Benzolkerns und Anteilen von C-H-in-plane -Deformationsschwingungen zugeordnet werden.

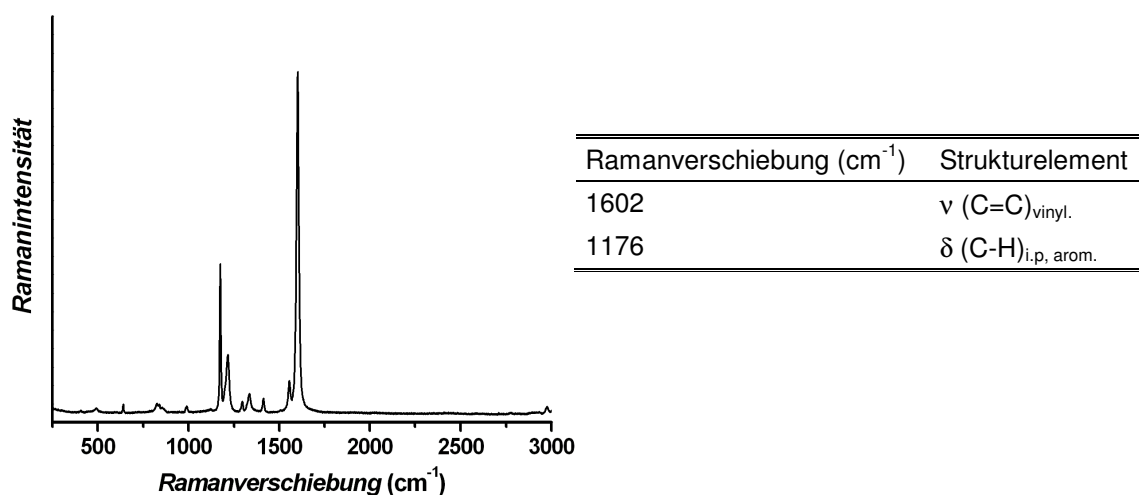


Abbildung 31: Ramanspektrum eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs (Probe Ca 12) (links), Zusammenstellung der beobachteten Banden und deren Zuordnung (rechts).

Im ¹³C-MAS-NMR-Spektrum (**Abbildung 32**) sind vier intensive Signale bei $\delta = 120$, 127, 137 und 147 ppm zu erkennen, die den in **Tabelle 6** angegebenen Strukturelementen zuzuordnen sind.

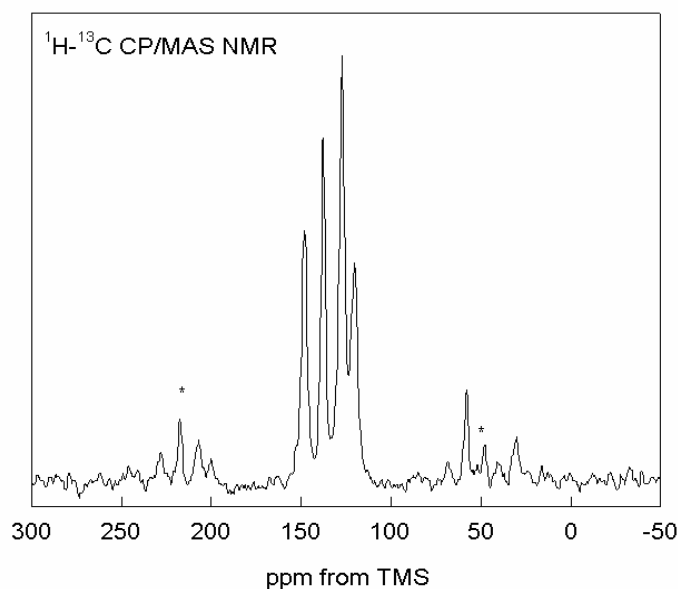


Abbildung 32: ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMO (Probe Ca 12); bei denen mit einem Sternchen gekennzeichneten Signalen handelt es sich um Rotationsseitenbanden (engl. *spinning side bands*).

Tabelle 6: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale von BTEVB und dem entsprechenden PMO.

^{13}C -CP-MAS PMO δ (ppm)	Strukturelement	^{13}C -NMR BTEVB δ (ppm)
120	$\text{C}=\text{CH}-\text{Si}$	118
127	$\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$	127
137	$\text{HC}=\text{CH}-\text{C}_{\text{arom.}}$	138
147	$\text{HC}=\text{CH}-\text{C}_{\text{arom.}}$	148

Die Verschiebungen für die Kohlenstoffatome im Festkörper stimmen mit denen aus der Vorläuferverbindung sehr gut überein. Die Messung bestätigt, dass der organische Rest während der Synthese des PMOs nicht beschädigt wurde.

Anhand der vorausgegangenen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die organische Brücke innerhalb des Hybridmaterials intakt ist. Um jedoch nachzuweisen, dass diese Funktionalität auch tatsächlich integraler Bestandteil des Gerüstwerkes ist, wurden ^{29}Si -MAS-NMR Messungen (s. **Abbildung 33**) durchgeführt.

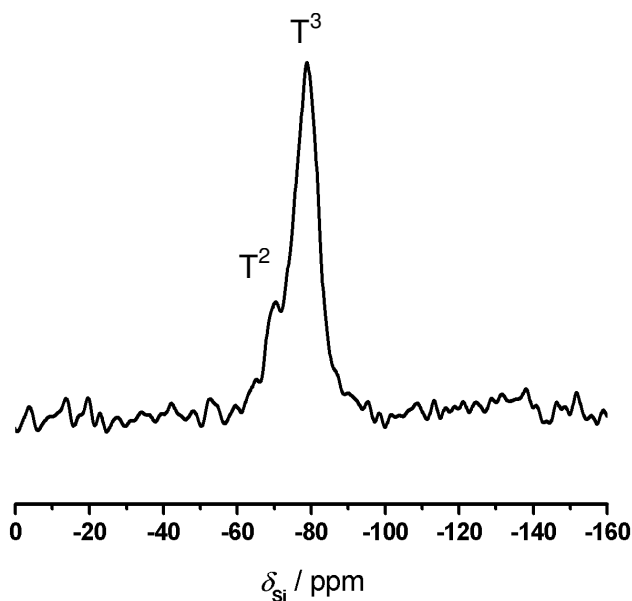


Abbildung 33: ^{29}Si -MAS-NMR Spektrum des 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs (Probe Ca 12).

Bei dem ersten Peak bei $-69,69$ ppm handelt es sich um das T^2 -Signal, welches von unvollständig kondensierten Silicaspezies $[\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})]$ herrührt. Das intensivste Signal bei $-78,78$ ppm ist einer vollständig kondensierten Silicaspezies $[\text{RSi}(\text{OSi})_3]$ zuzuordnen, also ein T^3 -Signal. Das Verhältnis $\text{T}^2 : \text{T}^3$ liegt bei 1:5. Zudem sind keine Q-Signale, im Bereich < -90 ppm detektierbar, welche auf das Vorhandensein von SiO_4 -

Spezies hindeuten würden. Daher ist davon auszugehen, dass alle Si-C-Bindungen auch nach der Hydrothermalbehandlung und der Extraktion intakt und somit auch die organischen Brücken kovalent in die Silicamatrix eingebaut sind.

Um die thermische Stabilität dieser PMO-Materialien zu untersuchen, wurden Thermogravimetriemessungen durchgeführt. Hierbei wurden die extrahierten Proben im N₂-Strom kontinuierlich bis auf 800 °C aufgeheizt und dabei der Massenverlust der Proben detektiert. Nachfolgend ist das TG-Diagramm dieses PMOs dargestellt (s. **Abbildung 34**). Bis zu Temperaturen von ca. 300 °C ist ein geringer Massenverlust der Probe zu erkennen, der auf verdampfendes Wasser, welches sich durch nachträgliche Kondensation von zuvor freien Silanolgruppen bildete, zurückzuführen ist. Erst bei einer Temperatur von über 400 °C kommt es dann zur thermischen Zersetzung des Materials, einhergehend mit dem Abbau der organischen Brücken. Bei einer Temperatur von ca. 700 °C ist dieser Vorgang abgeschlossen.

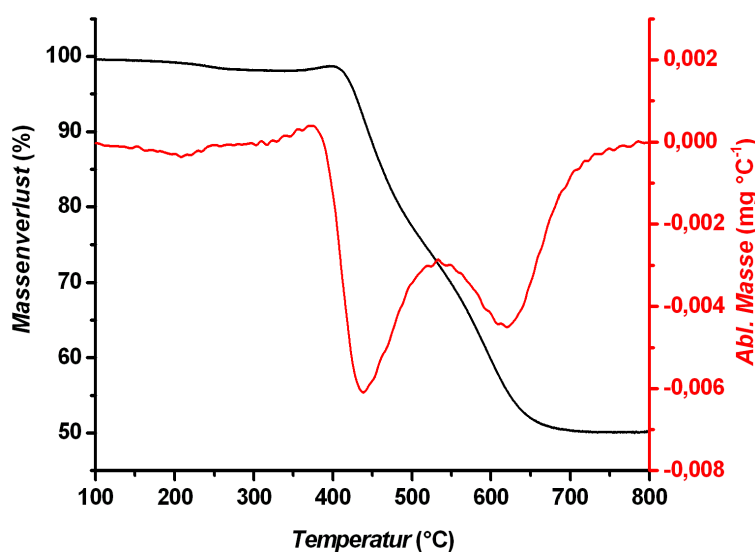


Abbildung 34: DTG-Diagramm eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs (Probe Ca 12).

Synthese von Hybridmaterialien im Basischen mit CTAB

Weiterhin wurde durch die Verwendung eines anderen ionischen SDA untersucht, ob es möglich ist a) zum einen die Porengröße zu variieren und b) zum anderen die Struktur zu verbessern. Beide Vorhaben können durch die Verwendung von CTAB (anstelle von OTAC) realisiert werden, da es sowohl eine um eine Ethyleneinheit verkürzte

Kohlenwasserstoff-Kette aufweist als auch mit dem Bromid gegenüber dem Chlorid ein weicheres (im Sinne des Pearsonschen HSAB-Konzepts) Gegenion beinhaltet. Ein Austausch der bei der Synthese anwesenden Ionen kann enorme Auswirkungen auf die Eigenschaften des Hybridmaterials haben.

Exkurs über die Hofmeister-Reihe

So spielen gerade die Anionen nicht nur bei der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase, sondern auch bei Hydrolyse- und Kondensationsvorgängen der Precursoren, die das mesoporöse Gerüst aufbauen, eine tragende Rolle.^[131] Wie aus **Abbildung 4** (Wechselwirkung für den S⁺T-Fall) ersichtlich, beeinflussen die Anionen die Wechselwirkung zwischen Micellenoberfläche und Precursorspezies grundlegend. Ist beispielsweise die Affinität der Anionen zu der kationischen micellaren Oberfläche größer als die der Precursorspezies zu derselben, so könnte eine fehlende attraktive Wechselwirkung zwischen der Micellenoberfläche und der Vorläuferverbindung dazu führen, dass sich keine flüssigkristalline Phase ausbildet. Die Affinität der Anionen (bei gleicher Salzkonzentration) zu einer kationischen Micellenoberfläche folgt immer der Hofmeister-Anionenreihe^[*] und nimmt in der Folge $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ab, wie aus Experimenten zur zeitlichen Entwicklung einer reinen MCM-Silica-Phase unter alkalischen Bedingungen hervorging.^[132] Hierbei wurde erkannt, dass bei Anwesenheit von stark an die kationische Micellenoberfläche bindenden Anionen, wie Chlorat, die Produktbildung deutlich verlangsamt ist. Das bedeutet, dass aufgrund der stärkeren Wechselwirkung solcher Anionen zu der micellaren Oberfläche mehr Zeit benötigt wird, bis die anionische Precursorspezies an die Tensidoberfläche gelangt und dort die Kondensation derselben einsetzen kann. Zudem ist bekannt, dass die Gegenionen eine Umwandlung von sphärischen zu stäbchenförmigen Micellen unterschiedlich stark

[*] Die Hofmeister-Anionen-Reihe ist schon seit langem bekannt und beschreibt ursprünglich die Abhängigkeit der Löslichkeit von Proteinen in Elektrolytlösungen von der Elektrolytkonzentration. Man erkannte, dass Anionen einen deutlich größeren Einfluss auf die Löslichkeit von Proteinen haben als Kationen. Sie wurden daher in zwei Klassen unterteilt: a) solche, die die Löslichkeit der Proteine erhöhen (engl. *salting-in anions*) und b) solche, die die Löslichkeit senken (engl. *salting-out anions*). In der Hofmeister-Reihe stehen Anionen, die die Löslichkeit erhöhen, rechts von Chlorid und solche, die die Löslichkeit senken, links davon (Chlorid selbst nimmt einen Grenzfall ein): SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , OH^- , F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- .

induzieren und dass deren Fähigkeit dazu ebenfalls analog zur Hofmeister-Reihe verläuft.^[133,134] Somit könnte der Wechsel des Tensids von OTAC zu CTAB die Bildung eines PMOs nicht nur hinsichtlich der Porenradien, sondern auch bezüglich der Ordnung beeinflussen.

Da sich der hohe pH-Wert von 14 schon bei den OTAC Ansätzen bewährt hatte wurden auch die folgenden Umsetzungen bei diesem pH-Wert durchgeführt und dabei das BTEVB/CTAB Verhältnis variiert (s. **Tabelle 7**).

Tabelle 7: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs unter alkalischen Bedingungen mit CTAB als SDA.

Probenname	BTEVB	CTAB	NaOH	Wasser
Cb 1	1	0,75	11,9	661
Cb 2	1	1,00	11,9	661
Cb 3	1	1,25	11,9	661
Cb 4	1	1,40	11,9	661
Cb 5	1	1,80	11,9	661

Alle Ansätze lieferten mesostrukturierte Pulver, die in den P-XRD Messungen (s. **Abbildung 35**) im Kleinwinkelbereich einen Reflex zeigen. Zusätzlich dazu wurden analog zu den OTAC-Ansätzen auch kristallähnliche Anordnungen in den Porenwänden erhalten (im entsprechenden Weitwinkelbereich $2\theta > 6^\circ$ des Diffraktogramms sind fünf äquidistante Reflexe zu erkennen; s. **Tabelle 8**).

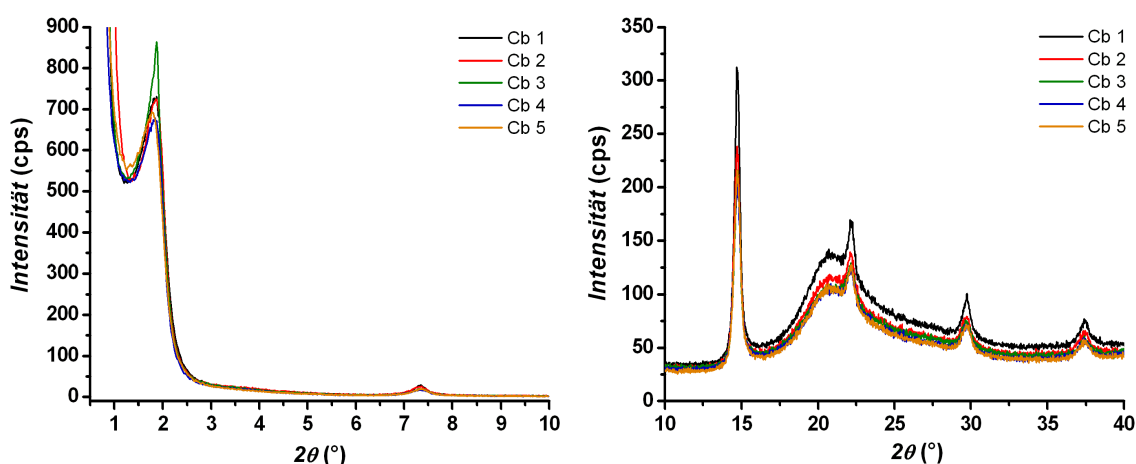


Abbildung 35: Zusammenstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit CTAB als SDA im Alkalischen hergestellten PMOs, Winkelbereich $0,5$ bis $10^\circ 2\theta$ (links), Winkelbereich 10 bis $40^\circ 2\theta$ (rechts).

Da sich der vermeintliche (100)-Reflex der 2D-hexagonalen Phase gegenüber der mit OTAC synthetisierten Proben nicht verschoben hat ($2\theta = 1,87^\circ$), ist zunächst nicht davon auszugehen, dass die kürzere Kettenlänge des SDA zu einer maßgeblichen Verkleinerung der Porendurchmesser führte. Ferner ergibt sich aus den Diffraktogrammen keine signifikante Änderung der Mesoordnung mit steigendem Bromidgehalt, noch zeigt sich eine Verbesserung der Struktur im Vergleich zu den mit OTAC synthetisierten Proben.

Tabelle 8: Zusammenstellung der Reflexlagen sowie der d -Werte des im Alkalischen mit CTAB als SDA hergestellten PMOs (Probe Cb 1).

Reflexlage $2\theta (^\circ)$	d -Wert (nm)	hkl
7,34	1,20	001
14,68	0,60	002
22,16	0,40	003
29,75	0,30	004
37,37	0,24	005

Auch die N_2 -Physisorptionsmessungen zeigen für alle Proben Cb 1 bis Cb 5 einen ähnlichen Verlauf der Isothermen (alle vom Typ IV) und vergleichbare Oberflächen zwischen $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (s. **Abbildung 36**). Der mittlere Porendurchmesser dieser Materialien liegt zwischen 2,3 und 2,5 nm. Verglichen mit den mit OTAC hergestellten PMOs ist somit der mittlere Porendurchmesser um ca. 0,4 nm geringer. Da die üblicherweise bei einer Porendurchmesser-Reduktion einhergehende Reflexlagenänderung in den P-XRD-Untersuchungen hier nicht beobachtet werden konnte, kann vermutet werden, dass die Porenwandstärke entsprechend zugenommen hat. Der Rückgang des mittleren Porendurchmessers von 2,8 auf ca. 2,4 nm, dies entspricht einer Änderung von ca. 14 %, ist relativ gut mit der Reduzierung der Kettenlänge des Tensids von ca. 11 % in Einklang zu bringen.^[*]

Nachfolgend sind die Physisorptionsmessungen dieser Ansatzreihe sowie die TEM-Aufnahme der Probe Cb 1 ($S_{BET} = 784 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\varnothing = 2,3 \text{ nm}$) dargestellt.

^[*] Die Reduktion der Kettenlängen wurde anhand von Kraftfeldrechnungen basierend auf einer all-antiperiplanaren Konformation der SDAs bestimmt.

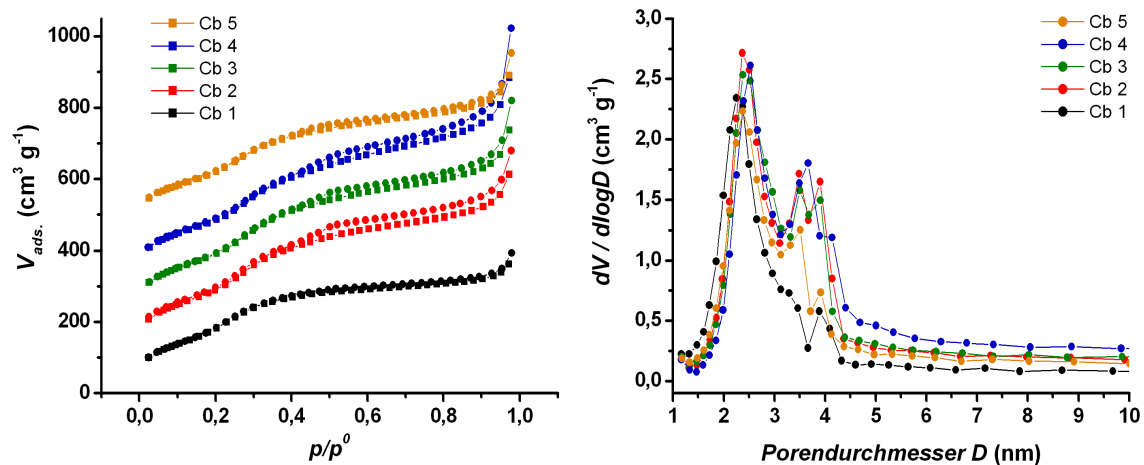


Abbildung 36: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Cb 1 bis Cb 5, die oberen vier Isothermen sind um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Desorptionsastes nach BJH (rechts).

Die TEM-Aufnahme dieses PMOs zeigt, wie bei den Ansätzen mit CTAB, ein gut geordnetes, mesoporöses Material (s. **Abbildung 37**).

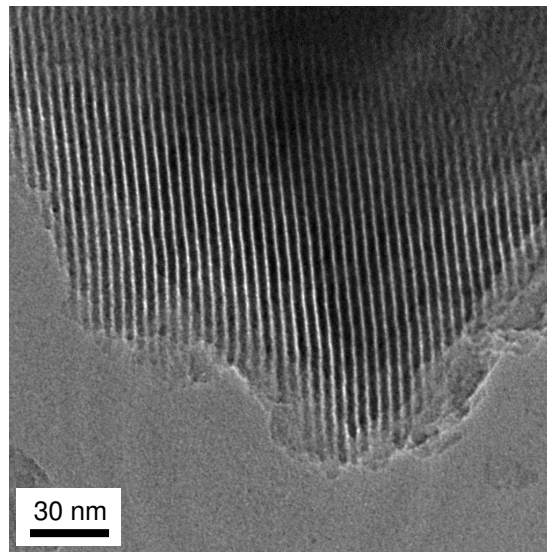


Abbildung 37: TEM-Aufnahme eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs, welches im Alkalischen mit CTAB hergestellt wurde (Probe Cb 1); Blickrichtung senkrecht zur Porenachse.

Abschließend lässt sich festhalten, dass der Wechsel des Gegenions des Tensids zwar nicht zu einer besser geordneten Struktur führte, wohl aber zu einer Zunahme der Porenwandstärke des PMOs. Daneben war es möglich, den mittleren Porendurchmesser analog zu der Verkürzung der Kohlenwasserstoff-Kette des Tensids zu reduzieren.

5.2.2.1. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs

A) Experimente mit Variation der Hydrothermalbehandlungsdauer

Um weitere Erkenntnisse über den zeitlichen Ablauf zur Bildung 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs zu erhalten, wurde in der ersten Versuchsreihe die Dauer der Hydrothermalbehandlung zwischen 3 und 12 Stunden variiert (s. **Tabelle 9**). Dabei sollte insbesondere untersucht werden, zu welchem Zeitpunkt sich die mesoskopische Ordnung auszubilden beginnt. In der zweiten Versuchsreihe wurde untersucht, ob es möglich ist, die 2D-hexagonale Ordnung des Materials durch verlängerte Hydrothermalbehandlungszeiten zu verbessern. Hierbei wurde auf Grundlage der Auswertung der oben gezeigten TEM-Aufnahmen (s. **Abbildung 29**) dieses PMOs die Hydrothermalbehandlungsdauer deutlich über den „Standardwert“ von 24 Stunden gesteigert (s. **Tabelle 10**).

Tabelle 9: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der eingesetzten Komponenten bei der Synthese von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs mit verkürzter Hydrothermalbehandlungsdauer bei konstantem pH-Wert von 14.

Probenbez.	BTEVB	OTAC	NaOH	Wasser	Hydrothermal- behandlungsdauer (h)
Ca 18	1	1,47	11,9	661	3
Ca 19	1	1,47	11,9	661	5
Ca 20	1	1,47	11,9	661	7
Ca 21	1	1,47	11,9	661	9
Ca 12	1	1,47	11,9	661	12

Nach einer Stunde Hydrothermalbehandlung konnte noch kein Pulver erhalten werden; offensichtlich war die Zeit zur Ausbildung größerer Partikel durch Kondensation nicht ausreichend. Ab einer Hydrothermalbehandlungsdauer von mehr als 3 Stunden konnte dann regelmäßig ein Hybridmaterial erhalten werden, welches zudem, wie anhand der röntgenographischen Untersuchungen (s. **Abbildung 38**) deutlich wurde, stets eine 2D-hexagonale Periodizität aufwies (sowie kristallähnliche Porenwände).

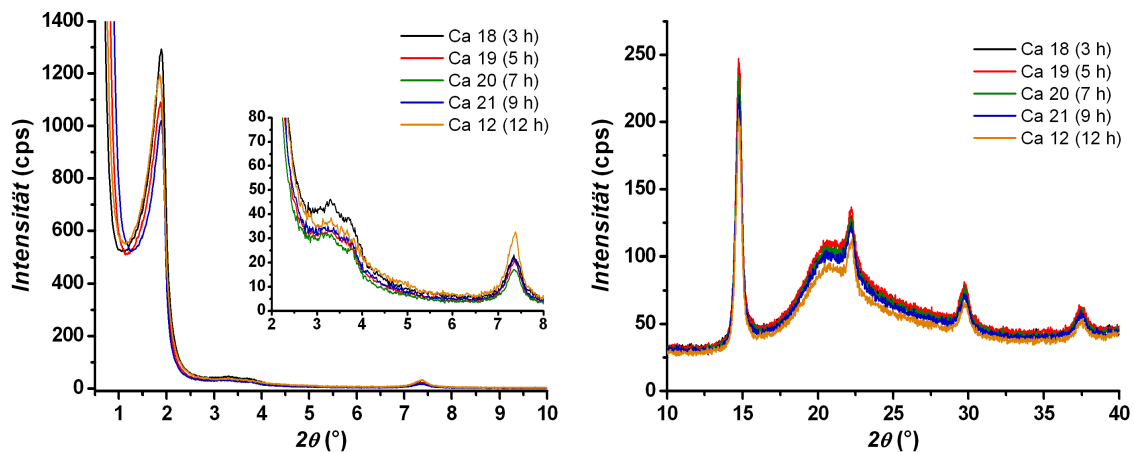


Abbildung 38: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs hergestellt mit unterschiedlichen Hydrothermalbehandlungszeiten $t_{\text{Hydrothermal}} < 24$ Stunden, Winkelbereich $0,5 - 10^\circ 2\theta$ (links), Winkelbereich $10 - 40^\circ 2\theta$ (rechts).

Um die Reflexintensitäten halbquantitativ vergleichen zu können wurden die Diffraktogramme der Kleinwinkelmessungen auf die Lage $2\theta = 1,15^\circ$ normiert. Mit zunehmender Dauer bis zu 12 Stunden sind keine weiteren signifikanten Veränderungen der Mesostruktur zu erkennen. Die relativ kleinen Intensitätsabnahmen des (100)-Reflexes bei $2\theta = 1,89^\circ$ sind vermutlich eher auf die Probenpräparation zurückzuführen als auf einen tatsächlichen Strukturverlust der Probe. Auch im Weitwinkelbereich des Diffraktogramms sind die Reflexe entsprechend der kristallähnlichen Porenwand bereits nach 3 Stunden voll ausgebildet und zeigen mit fortschreitender Hydrothermalbehandlungsdauer bis zu 12 Stunden keine deutlichen Intensitäts- oder Lageveränderungen. Auch die TEM-Aufnahmen bestätigen, dass alle wesentlichen Merkmale hinsichtlich Struktur und Ordnung bereits nach 3 Stunden vorhanden sind (s. **Abbildung 39**).

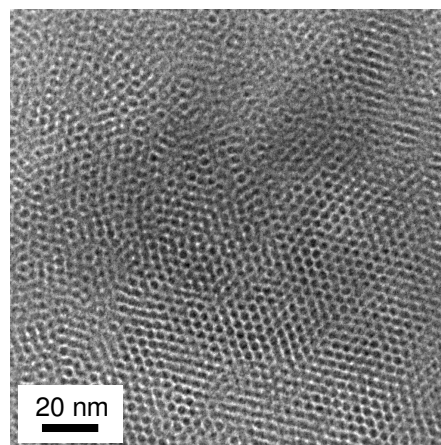


Abbildung 39: TEM-Aufnahme eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs, welches mit kurzer Hydrothermalbehandlungszeit von 3 Stunden im Alkalischen mit OTAC als SDA dargestellt wurde (Probe Ca 18).

In Übereinstimmung dazu zeigen die Physisorptionsdaten der Proben, dass sich bereits nach 3 Stunden ein mesoporöses Hybridmaterial gebildet hat (s. **Abbildung 40**), welches eine spezifische Oberfläche von ca. $860 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einen mittleren Porendurchmesser von 2,6 nm aufweist. Eine gravierende Veränderung der Physisorptionseigenschaften mit zunehmender Hydrothermalbehandlungsdauer bis 12 Stunden ist anhand dieser Daten nicht auszumachen.

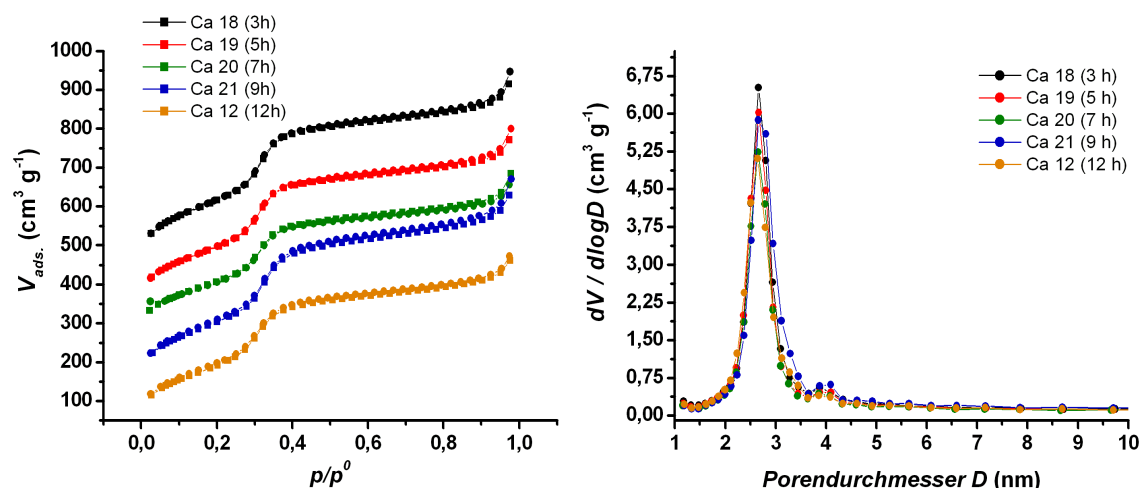


Abbildung 40: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Ca 18 bis Ca 12, die oberen vier Isothermen sind um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Tabelle 10: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der eingesetzten Komponenten bei der Synthese von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs mit verlängerter Hydrothermalbehandlungsdauer bei konstantem pH-Wert von 14.

Probenbez.	BTEVB	OTAC	NaOH	Wasser	Hydrothermal- behandlungsdauer (h)
Ca 13	1	1,47	11,9	661	24
Ca 14	1	1,47	11,9	661	36
Ca 15	1	1,47	11,9	661	48
Ca 16	1	1,47	11,9	661	60

Bei Hydrothermalbehandlungen von 24 bis 60 Stunden treten deutliche Veränderungen in der Struktur der Materialien auf. So verschlechtert sich die Mesostruktur des Porensystems zusehends mit Zeiten über 24 Stunden, was anhand der signifikanten Abnahme der Reflexintensität des (100)-Reflexes im Kleinwinkelbereich zu erkennen ist (s. **Abbildung 41, links**). Nach 60 Stunden ist der Abbau der 2D-hexagonalen Struktur soweit fortgeschritten, dass nur noch ein äußerst schwacher schulterähnlicher

Reflex bei $2\theta = 1,88^\circ$ zu erkennen ist. Im Weitwinkelbereich sind interessanterweise keine Veränderungen, die mit steigender Dauer einhergehen würden, zu beobachten. Selbst nach 60 Stunden Hydrothermalbehandlungsdauer sind noch alle Reflexe der kristallähnlichen Porenwand deutlich zu erkennen, wobei jedoch auch eine Zunahme der Reflexintensitäten aufgrund von Tempereffekten nicht festzustellen ist. (s. **Abbildung 41, rechts**).

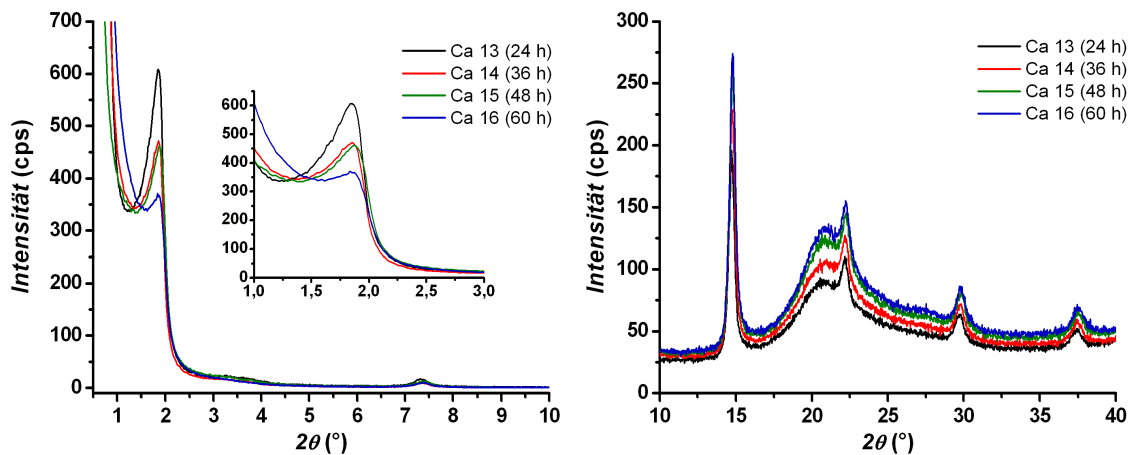


Abbildung 41: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs hergestellt mit unterschiedlichen Hydrothermalbehandlungszeiten $t_{\text{Hydrothermal}} \geq 24$ Stunden, Winkelbereich $0,5 - 10^\circ 2\theta$ (links), Winkelbereich $10 - 40^\circ 2\theta$ (rechts).

Eine Bestätigung dieser Beobachtungen liefern die TEM-Aufnahmen, anhand derer ein gravierender Strukturverlust deutlich wird. Bei genauerer Betrachtung erkennt man die Umkehrung des oben beschriebenen FSM-Vorgangs, nämlich die Bildung immer größerer Bereiche mit lamellarer bzw. schließlich wurmlochartiger Struktur (s. **Abbildung 42**).

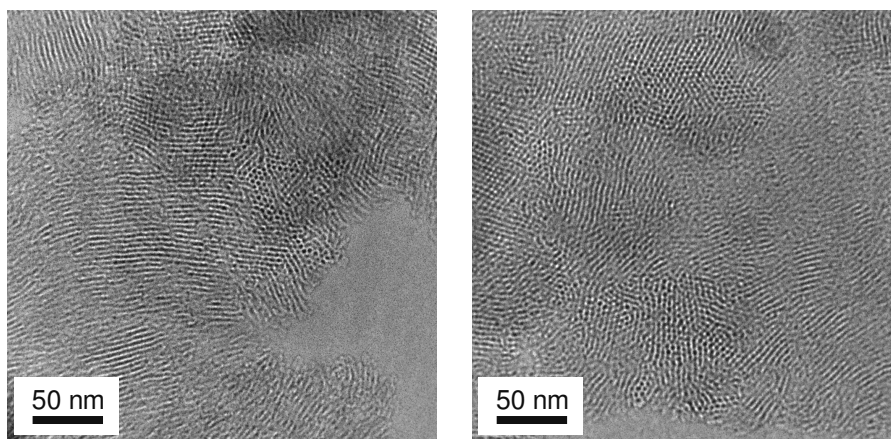


Abbildung 42: TEM-Aufnahme der Probe Ca 13 (Hydrothermalbehandlungsdauer 24 Stunden) (links); Probe Ca 16 (Hydrothermalbehandlungsdauer 60 Stunden) (rechts).

Die veränderten Syntheseparameter haben zugleich enorme Auswirkungen auf die Physisorptionseigenschaften der verschiedenen Substanzen. Anhand der N_2 -Physisorptionsexperimente der Proben (s. **Abbildung 43**) mit Hydrothermalbehandlungszeiten über 24 Stunden ist sind mehrere Trends zu erkennen: a) Es kommt zu einer deutlichen Verbreiterung der mittleren Porendurchmesser mit steigender Zeit und damit b) zur Ausbildung eines bimodalen Porensystems mit kleineren (ca. 3 nm) und deutlich größeren Mesoporen mit bis zu 10 nm Durchmesser. Bemerkenswert dabei ist, dass die spezifischen Oberflächen der Proben nahezu konstant bleiben und bei 700 bis 800 $m^2 g^{-1}$ liegen. Das Maximum in der Porendurchmesserverteilung bei ca. 3,8 nm, welches erneut auf den *tensile strength effect* (s. Fußnote auf Seite 59/60) zurückzuführen ist, ist nur bei den Proben Ca 13 und 14 deutlich ausgeprägt. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass der Anteil an kleinen Mesoporen von ca. 3 nm mit steigender Hydrothermalbehandlungsdauer abnimmt und dieser Effekt bei größeren Mesoporen, wie in den Proben Ca 15 und 16, eine eher untergeordnete Rolle spielt bzw. nicht beobachtet werden kann. Darüber hinaus erkennt man anhand des Isothermenverlaufs, dass sich mit zunehmender Zeit sukzessive eine Hysterese ausbildet, die nur auftreten kann, wenn Poren mit einem Durchmesser größer als 4 nm vorliegen.^[127]

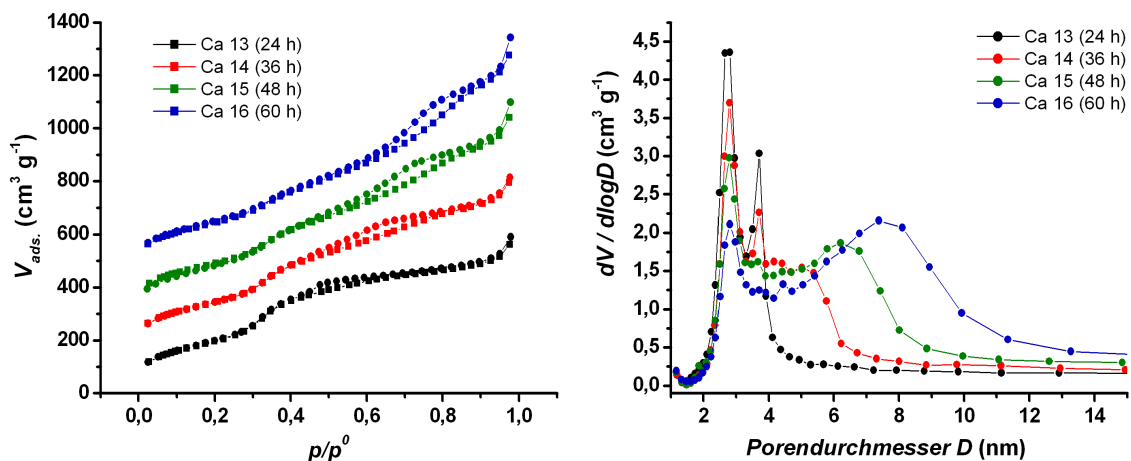


Abbildung 43: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77K) der Proben Ca 13 bis Ca 16 die oberen drei Isothermen sind je um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links), Vergleich der entsprechenden Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Zusammenfassend lässt sich anhand dieser Untersuchung zur Variation der Hydrothermalbehandlungsdauer folgendes feststellen: a) Bei Experimenten mit

verkürzten Hydrothermalbehandlungszeiten (3 – 12 Stunden) konnte bereits nach 3 Stunden ein sowohl auf der Meso- als auch atomaren Skala gut geordnetes Hybridmaterial erhalten werden; b) eine wesentliche Veränderung der röntgenographischen und oberflächenspezifischen Merkmale konnte bei Zeiten von 3 bis 12 Stunden nicht beobachtet werden; c) bei den Experimenten mit verlängerten Hydrothermalbehandlungszeiten (24 – 60 Stunden) kommt es mit zunehmender Dauer zu einem erheblichen Strukturverlust der Hybridmaterialien; d) die Porendurchmesser- und -verteilung ändert ihren Charakter ausgehend von einer relativ scharfen monomodalen hin zu einer bimodalen Verteilung bei nahezu gleich bleibenden Werten der spezifischen Oberfläche.

Damit ist die eingangs auf Basis der TEM-Untersuchungen getroffene Vermutung, man könnte die gemischt lamellar/2D-hexagonale Struktur durch die Verlängerung der Hydrothermalbehandlungsdauer in eine rein 2D-hexagonale Phase überführen, nicht korrekt. Vielmehr könnten die gewonnenen Einsichten einen Anstoß dazu geben, die bisher gewählte „Standardzeit“ von 24 Stunden zu verkürzen, da die Ordnung bei kürzeren Zeiten sogar u.U. deutlich ausgeprägter ist. Die Tatsache, dass es während des Abbaus der 2D-hexagonalen Ordnung bei Zeiten über 24 Stunden dennoch zu keiner Abnahme der spezifischen Oberfläche kommt, erscheint auf den ersten Blick unverständlich. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass es unter den bei der Hydrothermalbehandlung herrschenden Bedingungen (ca. 95 °C, wässriges, alkalisches Milieu) zum Abbau des Kompositmaterials in einer Weise kommt, bei der zwischen den (immer noch mit Tensiden gefüllten) Kanälen befindliches Gerüstmaterial durch Bindungsspaltung (Hydrolyse) aufgelöst wird.^[*] Bei fortschreitender Zersetzung gelangt man zu einem Punkt, an dem zuvor separierte, benachbarte Kanäle „zusammenwachsen“ und so nicht mehr zylindrische sondern vielmehr eingeschnürte Doppelkanäle bilden. Da dieser angenommene Prozess in allen drei Raumrichtungen

[*] Die hydrothermale Stabilität von silicabasierten porösen Festkörpern ist schon seit längerem und immer wieder Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, da insbesondere für Anwendungen dünner Filme im Bereich der heterogenen Katalyse eine gewisse Stabilität bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Wasser vonnöten ist. So wurde beispielsweise untersucht, inwieweit sich die hydrothermale Stabilität von mikro- bzw. mesoporösen Silicafilmen durch die Zugabe von Al- bzw. Mg-Ionen zur Sol-Mischung steigern lässt.^[135,136] Darüber hinaus wurde z.B. festgestellt, dass die Stabilität eines Ethan-verbrückten PMOs gegenüber einer reinen SBA-15-Silicaphase deutlich erhöht war.^[137] Im Unterschied zu den zitierten Arbeiten, bei denen die Stabilität von extrahierten bzw. calcinierten Proben untersucht wurde, handelt es sich allerdings bei dem hier beschriebenen System um das noch tensidenthaltende Kompositmaterial.

statistisch stattfinden kann, erklärt sich darüber nicht nur der Verlust der langreichweitigen Ordnung auf der Mesoskala sondern ebenso das Auftauchen von großen Poren (bis 10 nm), die sozusagen auf Kosten der kleineren in ihrer Anzahl zunehmen. Es ist ferner anzunehmen, dass dieser Prozess an unterschiedlichen Orten im Gerüst zeitlich nicht gleichförmig verläuft, weshalb es außerdem zu einer Verbreiterung der Porendurchmesserverteilung kommt. Dafür spricht auch, dass bei den längsten Zeiten (60 Stunden) nicht alle ursprünglich vorhandenen kleinen Poren konglomeriert wurden, wie aus dem Vorhandensein des Peaks bei ca. 2,8 nm in der bimodalen Porendurchmesserverteilung hervorgeht. Das Endprodukt dieser Metamorphose wies dann sowohl OTAC-untypisch große Poren neben den ursprünglichen kleineren Mesoporen auf, wobei die spezifische Oberfläche während dieses Vorgangs nahezu konstant bliebe. Es ist anzunehmen, dass bei noch längeren Hydrothermalbehandlungszeiten letztendlich ein Material entstehen müsste, welches noch größere Poren aufweist, bei dem dann aber die Oberfläche notwendigerweise drastisch abgenommen hat. Nachstehende **Abbildung 44** versucht das geschilderte Modell zu visualisieren.

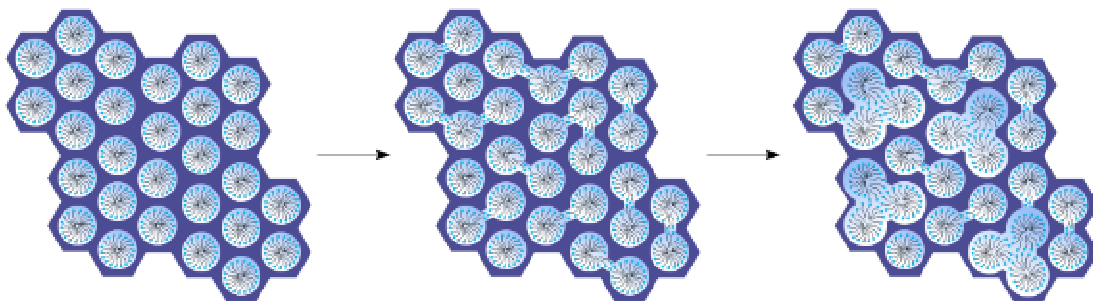


Abbildung 44: Schematische Darstellung des theoretischen Modells der ablaufenden Prozesse, die bei der Bildung von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs mit ausgedehnter Hydrothermalbehandlungsdauer von über 24 Stunden einsetzen und mesoporöse Materialien mit großen, uneinheitlichen Poren aufbauen: Ausgehend von einer 2D-hexagonalen Organosilica-Phase mit einheitlichen Mesoporen (links) bilden sich mit zunehmender Hydrothermalbehandlungsdauer eingeschnürte Doppel- und Tripelkanäle (mitte), welche zu einer deutlichen Verbreiterung der BJH-Porendurchmesserverteilung führen; mit andauernder Hydrothermalbehandlung setzt sich der Abbau der Porenwände fort, und es entstehen zunehmend große, uneinheitliche, nicht-zylindrische Mesoporen, die sich auf Kosten der kleineren Mesoporen ausbilden (rechts).

B) *In-situ*-SAXS-Experimente zur Bildung von 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs

Mit der unter A) beschriebenen Methode lassen sich nur „Einzelaufnahmen“ zu unterschiedlichen Zeitpunkten des PMO-Bildungsablaufs gewinnen. Der präparative Aufwand, um mit dieser Methode eine quasi-kontinuierliche Zeitreihe zu erzeugen übersteigt jedes vernünftige Maß. Eine deutlich empfindlichere wie auch besser zeitaufgelöste Methode, die zudem auch die Bildungsprozesse von Beginn an erfasst, stellt die *in-situ*-SAXS-Untersuchung, die mittels Synchrotronstrahlung durchgeführt wurde, dar.

Hierbei wurde wie folgt vorgegangen: Zu Beginn wurde eine wässrige Lösung aus BTEVB, OTAC und NaOH hergestellt, die dieselbe molare Zusammensetzung wie Ansatz Ca 7 (dieser Ansatz lieferte ein PMO mit guter Mesostruktur und kristallähnlichen Porenwänden) aufwies. Die Lösung wurde für 24 Stunden bei RT gerührt, um eine möglichst vollständige Hydrolyse zu gewährleisten. Anschließend wurde ein Teil dieser Lösung in einer Quarzglaskapillare eingeschmolzen und diese dann auf dem Probenhalter befestigt. Nun wurde die Kapillare auf 95 °C geheizt und während der eigentlichen XRD-Messung mit konstanter Geschwindigkeit um die Längsachse gedreht, um Inhomogenitätseffekte zu minimieren. Um eine möglichst gute Zeitauflösung zu erreichen, wurde alle 2 Minuten ein Diffraktogramm im Bereich von $2\theta = 0,8^\circ$ bis 17° aufgenommen (s. **Abbildung 45**).

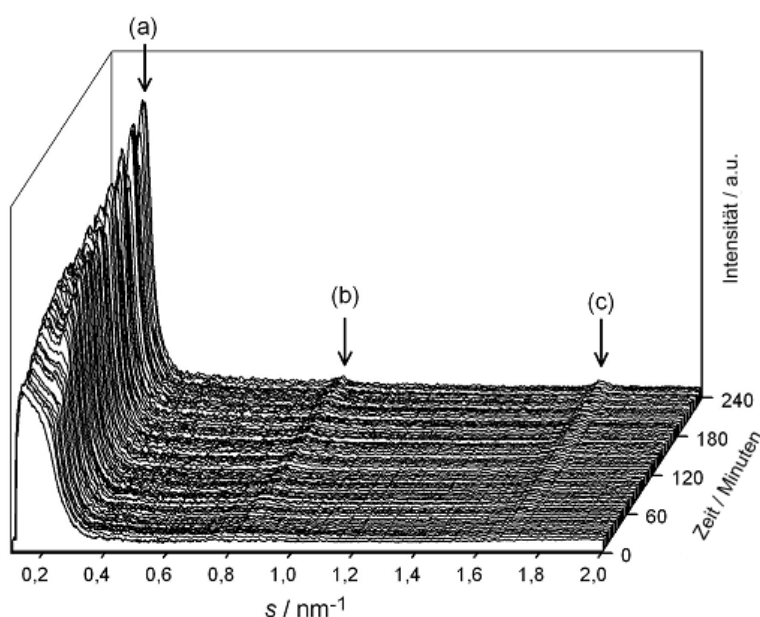


Abbildung 45: Zeitliche Entwicklung des Diffraktogramms während der Synthese eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs in einer rotierenden Quarzglaskapillare (aufgenommen mit Synchrotronstrahlung).

Zu Beginn der Messung wird ein sehr breiter Reflex im Kleinwinkelbereich detektiert, der aufgrund von diffuser Streuung an micellaren Aggregaten zustande kommt. Nach ca. 50 Minuten wird ein Reflex bei $s = 0,21 \text{ nm}^{-1}$ ($4,76 \text{ nm}$) **(a)** sichtbar, der die Bildung einer periodisch geordneten SDA-Organosilan-Mesophase andeutet. Simultan dazu bilden sich zwei weitere Reflexe im Weitwinkelbereich bei $s = 0,85 \text{ nm}^{-1}$ ($1,17 \text{ nm}$) **(b)** und $s = 1,70 \text{ nm}^{-1}$ ($0,59 \text{ nm}$) **(c)** aus, welche aufgrund der sich entwickelnden kristallähnlichen Ordnung der organischen Gruppen innerhalb der Porenwand zustande kommen. Mit fortschreitender Zeit nehmen die Reflexe an Schärfe und Intensität zu. Die d -Werte der Reflexe bleiben während der gesamten Messung nahezu konstant, allerdings entspricht der Reflex im Kleinwinkelbereich bei $s = 0,21 \text{ nm}^{-1}$ einem d -Wert von $4,76 \text{ nm}$ und ist damit etwas größer als der Wert, der aus den P-XRD-Daten der extrahierten Probe erhalten wird. Diese Tatsache ist vermutlich auf eine nachträglich eintretende Kondensation und eine damit einhergehende Schrumpfung der Mesostruktur während der Extraktion des SDA zu erklären. Für die Reflexe im Weitwinkelbereich ist eine solche Reflexlagenverschiebung von *in-situ*- bzw. P-XRD-Messungen nicht erkennbar. In beiden Fällen erhält man d -Werte von $1,19 \text{ nm}$ für den ersten Reflex und $0,6 \text{ nm}$ für den zweiten.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich feststellen, dass die Bildung der Ordnung der Mesoporen wie auch die der kristallähnlichen Ordnung innerhalb der Porenwände simultan ablaufen. Eine Aussage darüber, ob diese beiden Prozesse darüber hinaus konzertiert vonstattengehen, lässt sich mit diesem Messaufbau nicht treffen.

5.2.3. 4,4'-Divinylstilben-verbrückte Hybridmaterialien

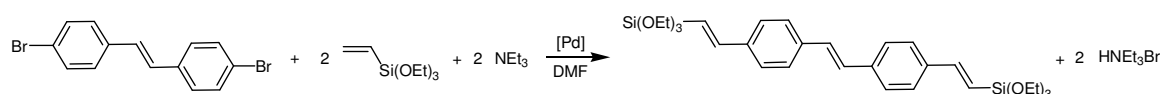
Im Unterschied zu den bisher verwendeten Precursoren, welche als Flüssigkeiten vorliegen, handelt es sich bei allen folgenden (4,4'-(Bis-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS) – ein Stilbenderivat; 1,2-Bis(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)diazon (BTEVAB) – ein Azobenzolderivat; 4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-*N*-(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)-benzamid (BTEVPA) – ein Amidderivat) um hochviskose Öle bzw. (wachsartige) Feststoffe. Diese Tatsache bringt einige Probleme mit sich, auf die im Folgenden in Form eines kleinen Exkurses Bezug genommen werden sollen.

Exkurs über die Bedeutung des Aggregatzustandes von Vorläuferverbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, aus festen bzw. wachsartigen Precursoren ein geordnetes organisch-anorganisches, mesoporöses Hybridmaterial in Form eines PMOs zu erhalten. Folgende Gründe könnten dabei eine Rolle spielen: Zum einen ist im Unterschied zu flüssigen Precursoren eine homogene Durchmischung des festen Precursors mit der Tensidlösung nicht mehr gegeben, was dazu führt, dass die Hydrolyse der Triethoxysilylgruppen und in der Folge auch die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase gehemmt oder gar ausgeschlossen ist. Ein weiteres Problem bei dieser Art von „Feststoff-Precursoren“ ist ihre geringe Löslichkeit in wässrigen Tensidlösungen, welche dazu führt, dass sich die molaren Verhältnisse der eingesetzten Reagenzien, insbesondere das Precursor/Tensid-Verhältnis, nicht mehr exakt und reproduzierbar über die Einwaage einstellen lassen. Die offensichtlichste Lösung, nämlich den Precursor zuvor in organischen Solventien zu lösen und erst dann zu der Tensidlösung zu geben, umgeht zwar die o.g. Probleme, schafft allerdings gleichzeitig neue: Organische Lösungsmittel, wie beispielsweise THF (in denen diese Vorläuferverbindungen relativ gut löslich sind) haben natürlich auch einen enormen Einfluss auf die Bildung einer flüssigkristallinen Phase bzw. den Selbstorganisationsprozess, da sie aufgrund ihres unpolaren Charakters die einzelnen Tensidmoleküle mit einer Solvathülle umgeben können und somit die Ausbildung von Micellen oder micellaren Stäbchen u.U. unterdrücken. Die Methode, die Precursoren in organischen Solventien der Tensidlösung zuzuführen, hat sich für das BTEVS als einzige Möglichkeit herausgestellt, überhaupt

Hybridmaterialien aus dieser Vorläuferverbindung zu erhalten. Bei den folgenden Versuchen wurde dabei darauf geachtet, den THF-Gehalt möglichst gering zu halten oder umgekehrt ausgedrückt mit möglichst konzentrierten THF/BTEVS-Lösungen zu operieren. Aufgrund des relativ niedrigen Schmelzpunktes der Vorläuferverbindung wurde alternativ versucht, sie in Form einer Schmelze zur Reaktionsmischung hinzuzugeben; diese Methode hat sich jedoch als unpraktikabel herausgestellt, da beim Zutropfen der Schmelze der Precursor wiederum wachstartig erstarrte. Für das BTEVAB und das BTEVPA, die bei leicht erhöhten Temperaturen bereits als Öle vorliegen, konnte die Zugabe hingegen durch direktes Eintropfen der reinen Substanzen in die Tensidlösung erfolgen. Dennoch gelten auch für diese Fälle die o.g. prinzipiellen Überlegungen, die bezüglich der Schwierigkeit der Bildung eines PMOs angestellt wurden.

Synthese des Precursors 4,4'-(Bis-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS)



Bei diesem Precursor handelt es sich um einen schwach gelben Feststoff, welcher sich selbst nach 48 Stunden nicht in wässrigen Tensidlösungen auflöst, weshalb das oben im Exkurs beschriebene THF-Löseverfahren angewendet wurde.

Synthesen mit OTAC im Alkalischen

Aufgrund der guten Resultate bei der Umsetzung von BTEVB mit OTAC im Alkalischen bei hohen pH-Werten wurde auch mit dieser Vorläuferverbindung versucht, unter ähnlichen Synthesebedingungen ein PMO zu erzeugen. Es wurde zunächst der pH-Wert der OTAC-Lösungen bei konstantem BTEVS/OTAC Verhältnis, welches im Fall von BTEVB zu geordneten Strukturen führte, zwischen pH = 13 und 14 variiert (s. **Tabelle 11**).

Tabelle 11: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien im Alkalischen mit OTAC als SDA.

Probenbez.	BTEVS	OTAC	NaOH	Wasser	pH-Wert
Ea 4	1	1,47	14,85	825	14,0
Ea 5	1	1,47	4,70	825	13,5
Ea 6	1	1,47	1,48	825	13,0

Es konnte bei allen Ansätzen ein schwach gelbes Pulver erhalten werden. Die röntgenographische Untersuchung dieser Proben ergab, dass sich keine Mesostruktur aufbauen ließ (s. **Abbildung 46**).

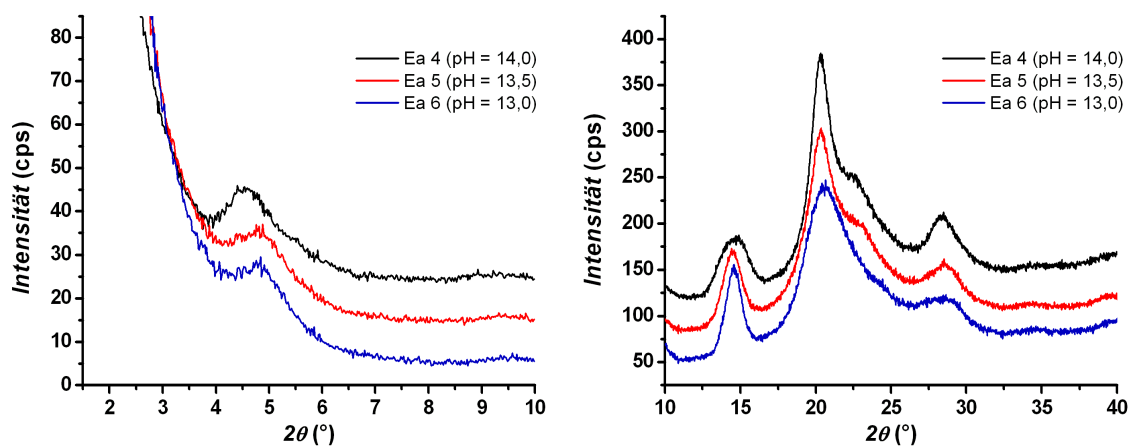


Abbildung 46: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien, welche bei unterschiedlichen pH-Werten im Alkalischen mit OTAC als SDA hergestellt wurden.

Im Winkelbereich $2\theta > 3^\circ$ des Diffraktogramms sind mindestens drei wenig intensive und dabei sehr breite Signale zu erkennen, deren exakte Lagen (s. **Tabelle 12**), die aufgrund der großen Halbwertsbreiten und des sehr schlecht zu bestimmenden Untergrundes, nur unzureichend genau angegeben werden können. Hinzu kommt der Umstand, dass hier augenscheinlich große Anteile diffuser Streuung (Beiträge zu registrierten Intensitäten, die nicht der Bragg-Bedingung des angenommenen zugrunde liegenden Gitters entsprechen) vorliegen, welche zu deutlichen Verschiebungen der Intensitätsmaxima führen können. Ferner ist zu berücksichtigen, dass u.U. keine ausreichende bzw. gleichverteilte Lagestatistik (Voraussetzung bei Pulverbeugungsaufnahmen) gegeben ist, so dass möglicherweise nicht alle in der Probensubstanz vorkommenden Kristallite (geordnete, kohärent streuende Bereiche) zu einer Intensitätsverstärkung bei gegebenen 2-Theta-Werten beitragen. Vergleicht man

dennoch die Lage bzw. den entsprechenden d -Wert der gemessenen Intensitätsmaxima mit den theoretisch berechneten d -Werten, die sich aus der Länge des Precursors ergeben, so erhält man eine relativ gute Übereinstimmung (s. **Tabelle 12**).

Tabelle 12: Zusammenstellung der gemessenen Reflexlagen sowie der entsprechenden d -Werte und der theoretisch berechneten d -Werte (der Probe Ea 4).

Reflexlage 2θ (°)	d -Wert (nm)	hkl	theor. d -Werte (nm)
4,8	1,84	001	1,87
14,4	0,62	003	0,62
28,8	0,31	006	0,31

Es ist zudem nicht auszuschließen, dass zwei weitere, auf die Periodizität dieser organischen Brücke zurückzuführenden Reflexe (nämlich der (004) und der (005) Reflex), aufgrund des amorphen Halos zwischen ca. 17° und $24^\circ 2\theta$ hier nicht separat aufgelöst werden können.

Die P-XRD-Messdaten können wie folgt zusammengefasst werden: Neben der fehlenden mesoskopischen Ordnung weisen die Proben keine durchgehende, strenge Periodizität der organischen Brücken innerhalb der Porenwände auf. Die dennoch vorhandenen reflexartigen Intensitätsmaxima im Weitwinkelbereich könnten Hinweise auf das Vorhandensein sehr kleiner, kohärent streuender Domänen geben, in denen eine lamellare Ordnung der Brücken herrscht.

Die Isothermen der Proben konnten als Typ IV mit Hysteresen des Typs H2 klassifiziert werden (s. **Abbildung 47**). Wie anhand der Porendurchmesserverteilungen deutlich wird, steigen mit dem pH-Wert auch die mittleren Porendurchmesser der Proben von 5,4 nm bei pH = 13 auf 9,1 nm bei pH = 14 an, gleichzeitig fallen die spezifischen Oberflächen von $620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

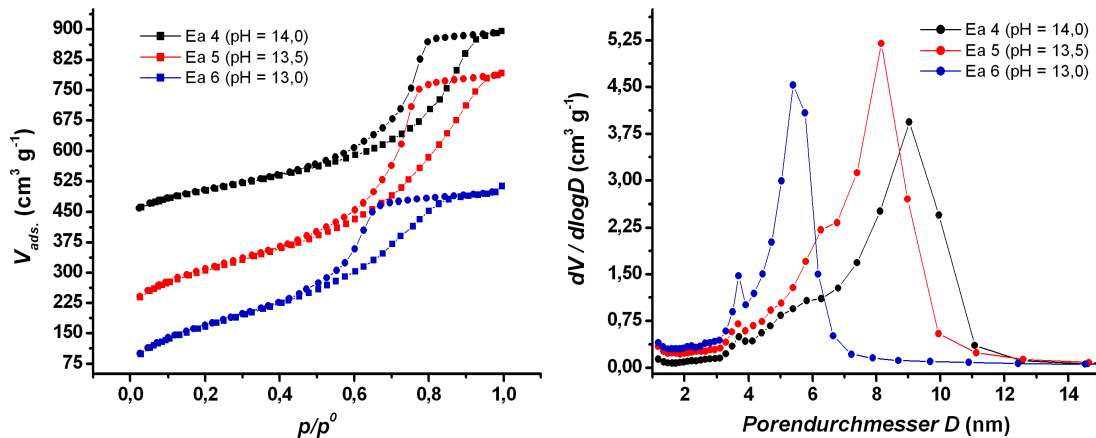


Abbildung 47: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Ea 4 bis Ea 6 (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Auffallend hierbei sind die sehr großen Porendurchmesser der Proben. Die Tatsache, dass die hier dargestellten Proben so atypisch große Porendurchmesser aufweisen, wird in Kapitel 5.5. eingehend behandelt.

In der folgenden Ansatzreihe sollte nun überprüft werden, inwieweit sich durch die zugesetzte Menge an Tensid die Ausbildung solch großer Mesoporen beeinflussen lässt. Dazu wurde ein pH-Wert ausgewählt, der nach Auswertung der vorherigen Physisorptionsergebnisse große Mesoporen bei nicht zu geringen spezifischen Oberflächen gewährleisten sollte. In dieser Versuchsreihe wurde also das BTEVS/OTAC Verhältnis im Bereich von 1:1 bis 1:2,4 bei gleich bleibendem pH-Wert von pH = 13,75 variiert (s. **Tabelle 13**).

Tabelle 13: Zusammenstellung der eingestellten molaren Verhältnisse bei der Synthese von 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien im Alkalischen (bei pH = 13,75) mit OTAC als SDA.

Probenbez.	BTEVS	OTAC	NaOH	Wasser
Ea 9	1	1,0	8,35	825
Ea 7	1	1,2	8,35	825
Ea 10	1	1,6	8,35	825
Ea 8	1	1,8	8,35	825
Ea 11	1	2,0	8,35	825
Ea 12	1	2,2	8,35	825
Ea 13	1	2,4	8,35	825

Bei keinem dieser Ansätze konnte eine periodische Ordnung der Mesoporen erreicht werden, wie sich aus den P-XRD-Daten ergab (hier nicht gezeigt). Die Diffraktogramme ähneln denen der ersten Versuchsreihe insgesamt sehr stark, so dass auch hier davon auszugehen ist, dass keine molekulare Ordnung vorliegt.

Bei den Physisorptionsmessungen dieser Proben konnten (wie in der Ansatzreihe zuvor) die Isothermen wieder dem Typ IV (mit H₂-Hysteresen) zugeordnet werden (s. **Abbildung 48**). Die spezifischen Oberflächen zwischen 385 und 477 m² g⁻¹ folgen dabei allerdings keinem Trend bzgl. der unterschiedlichen Syntheseparameter, liegen aber dennoch in dem erwarteten Bereich. Erneut ist anhand der Porendurchmesserverteilung zu erkennen, dass sich außergewöhnlich große Poren mit einem Durchmesser von bis zu 9,2 nm ergaben. Eine Abhängigkeit der Porendurchmesser von der eingesetzten Menge an Tensid konnte jedoch anhand der vorliegenden Messergebnisse nicht gefunden werden.

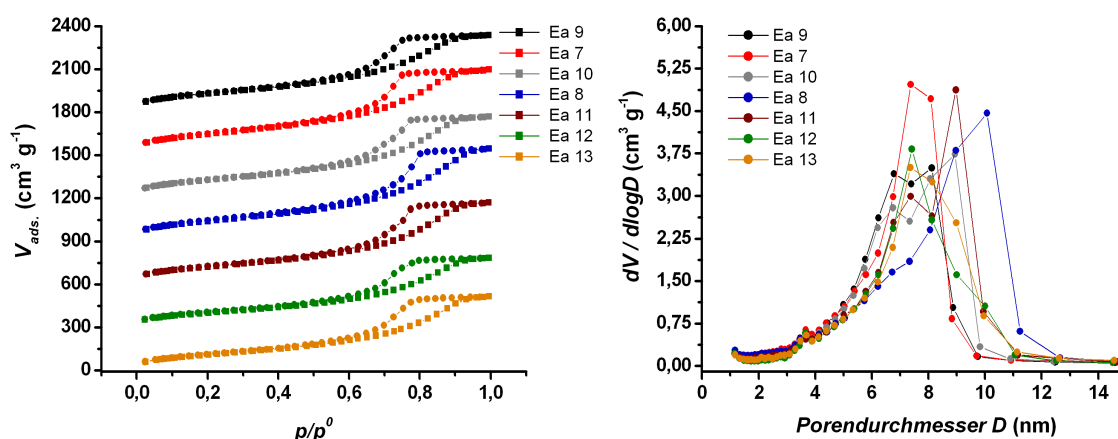


Abbildung 48: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Ea 7 bis Ea 13 (die Isothermen der Proben Ea 9 bis Ea 12 sind um jeweils einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben) (links), Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Der Nachweis darüber, ob überhaupt ein organisch-anorganisches Hybridmaterial vorliegt auch wenn es keine periodische Ordnung aufweist, wurde anhand von Schwingungs- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen geführt. Die graphische Gegenüberstellung des in der nachfolgenden **Abbildung 49** gezeigten FT-IR- bzw. Raman-Spektrums (**Abbildung 50**) des Precursors und des entsprechenden Hybridmaterials ergibt, dass die organische Funktionalität des Precursors unbeschadet im Hybridmaterial vorliegt.

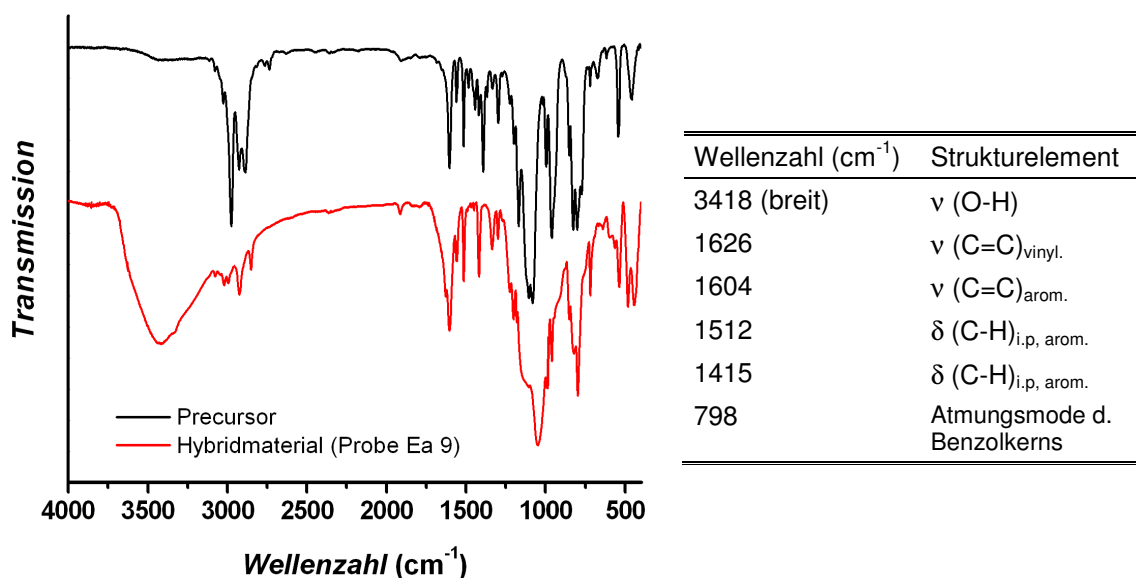


Abbildung 49: Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren des BTEVS-Precursors und des entsprechenden Hybridmaterials (Probe Ea 9) die Messdaten des Precursors wurden um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links), Zusammenstellung der beobachteten Banden und deren Zuordnung (rechts).

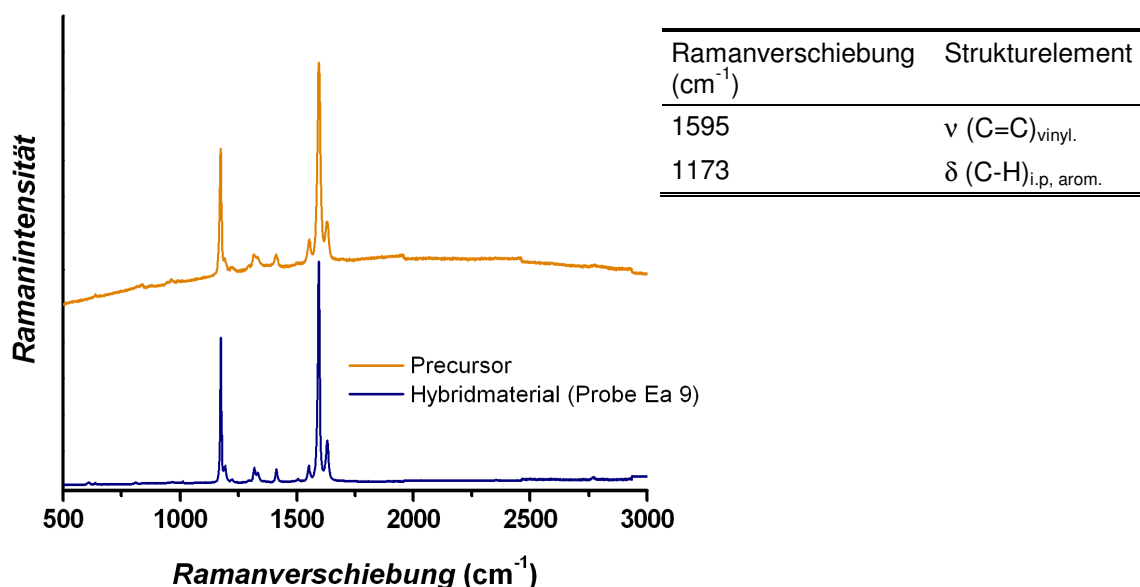


Abbildung 50: Gegenüberstellung der Ramanspektren des BTEVS-Precursors und des entsprechenden Hybridmaterials (Probe Ea 9) die Messdaten des Precursors wurden um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben (links), Zusammenstellung der beobachteten Banden und deren Zuordnung (rechts).

Die Festkörper-NMR-Messungen (s. **Abbildung 51**) weisen zwei Signale auf: Bei dem ersten Peak bei $-69,9$ ppm handelt es sich um das T^2 -Signal, welches von unvollständig kondensierten Silicaspezies $[\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})]$ herrührt. Das intensivste Signal bei $-78,2$ ppm ist einer vollständig kondensierten Silicaspezies $[\text{RSi}(\text{OSi})_3]$ zuzuordnen, also ein

T³-Signal. Q-Signale im Bereich < -90 ppm sind nicht detektierbar. Es ist daher davon auszugehen, dass alle Si-C-Bindungen auch nach der Hydrothermalbehandlung und der Extraktion intakt sind.

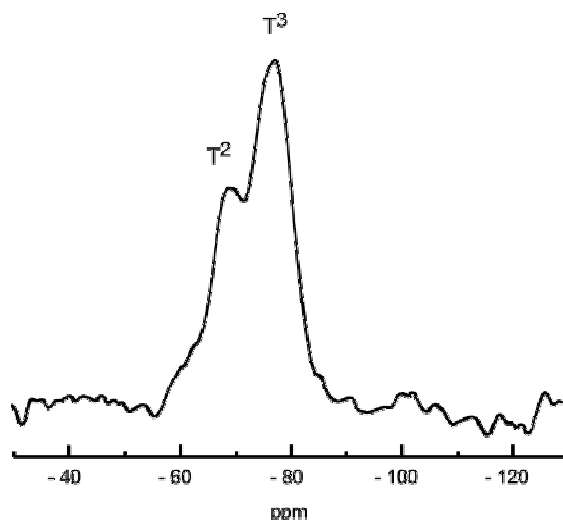


Abbildung 51: ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum eines 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterials (Probe Ea 9).

Die TEM-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen, dass es sich bei der untersuchten Probe um ein mesoporöses Material handelt. Es liegt jedoch, wie aus der **Abbildung 52** hervorgeht, eine ungeordnete, wurmlochartige Phase vor, die sich über die gesamte Ausdehnung der Partikel erstreckt.

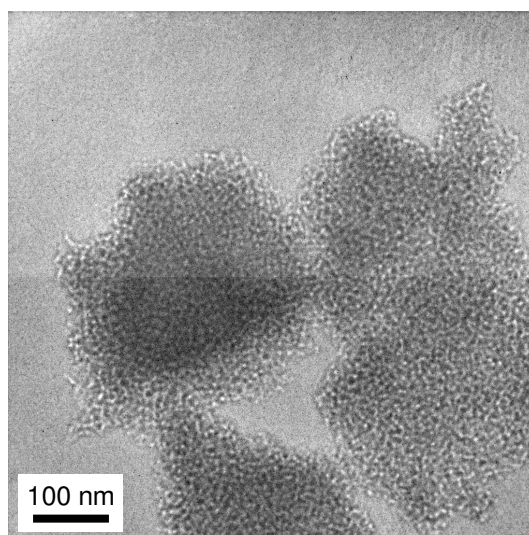


Abbildung 52: TEM-Aufnahme eines 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterials (Probe Ea 6).

Synthesen mit P123[®] im Sauren

Die Ansatzreihe im sauren Milieu unter Verwendung von P123[®] als SDA wurde bei konstantem pH-Wert von 1,2 (ein typischer Wert bei Verwendung dieses Strukturleiters) durchgeführt, wobei das BTEVS/P123[®]-Verhältnis im Bereich von 1 : 0,04 bis 1 : 0,12 variiert wurde (s. **Tabelle 14**).

Tabelle 14: Zusammenstellung der eingestellten molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien unter sauren Bedingungen bei pH = 1,2.

Probenbez.	BTEVS	P123 [®]	HCl	Wasser
Ec 1	1	0,04	0,96	800
Ec 2	1	0,08	0,96	800
Ec 3	1	0,12	0,96	800

Es konnte in allen Fällen ein schwach-gelbes Pulver erhalten werden; anhand der P-XRD-Messungen (s. **Abbildung 53**) an diesen Proben ist erneut zu erkennen, dass es auch unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich war, ein mesostrukturiertes Hybridmaterial zu erzeugen. Wie in den Fällen zuvor sind im Weitwinkelbereich wiederum Intensitätsmaxima zu erkennen. Sie weisen jedoch im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Proben, die unter alkalischen Bedingungen synthetisiert wurden, eine deutlich andere Charakteristik bezüglich ihres Profils auf. Darüber hinaus ist eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen *d*-Werten nun nicht mehr gegeben (s. **Tabelle 15**).

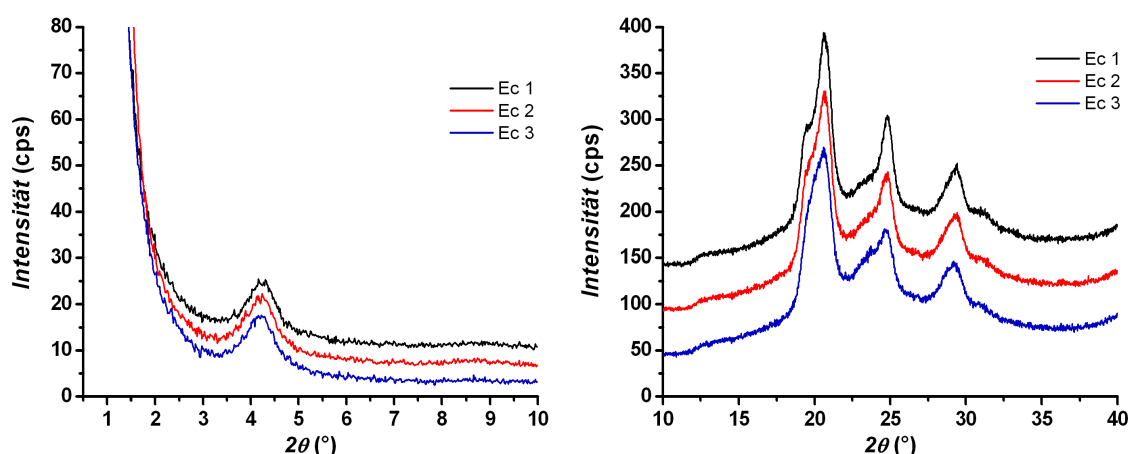


Abbildung 53: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien, welche im Sauren mit P123[®] als SDA bei einem konstantem pH-Wert von 1,2 und unterschiedlichen Mengen an Tensid hergestellt wurden (die Diffraktogramme der Proben Ec 2 und Ec 3 wurden um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben).

Tabelle 15: Zusammenstellung der Reflexlagen der 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien, welche unter sauren Bedingungen hergestellt wurden.

Reflexlage 2θ (°)	d -Wert (nm)	hkl	theor. d -Werte (nm)
4,2	2,08	001	1,87
19,6 (Schulter)	0,45	n.b.	
20,6	0,43	005	0,37
24,8	0,36	006	0,31
29,4	0,30	007	0,26

Die TEM-Aufnahmen (hier nicht gezeigt) wiesen die Proben als quasi unporöses Material aus. Lediglich ein kleiner Teil der untersuchten Partikel zeigte eine (wurmlochartige) poröse Struktur auf. Der überwiegende Teil der Proben bestand aus unporösen Partikeln, so dass aus den Aufnahmen keine weiteren nennenswerten Charakteristika zu entnehmen waren.

Die Resultate der Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen zeigen ein ähnliches Bild (s. **Abbildung 54**): Es handelt sich bei allen Proben um praktisch unporöse Materialien mit einer maximalen spezifischen Oberfläche von ca. $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei der Probe Ec 1. Die Maxima in der Porendurchmesserverteilung bei ca. 3,8 nm sind erneut auf das Vorhandensein von nicht regelmäßig zylindrischen Poren bzw. dem daraus resultierenden *tensile strength effect* (s. Fußnote auf Seite 59/60) zurückzuführen.

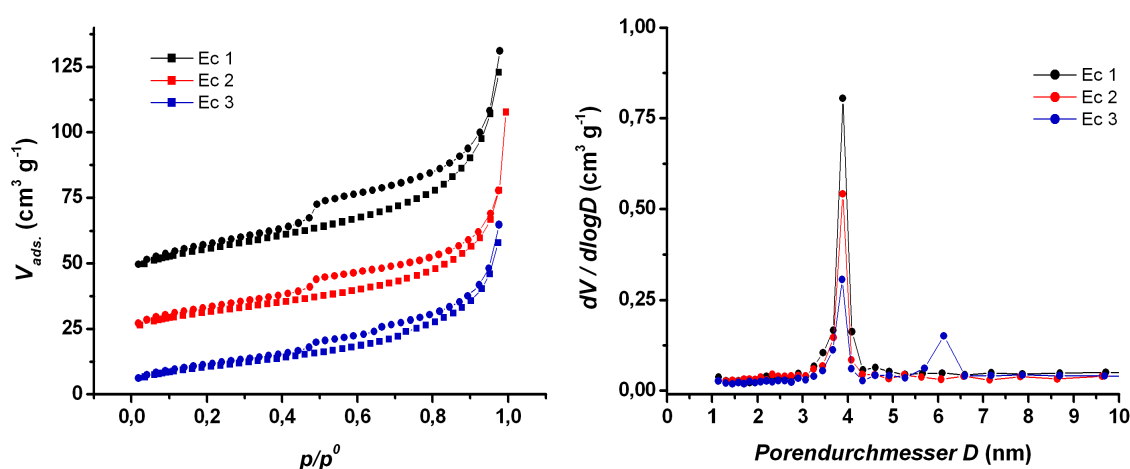


Abbildung 54: Vergleich der N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Ec 1 bis Ec 33 (die Isothermen der Proben Ec 1 und Ec 2 sind um jeweils einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben) (links), Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Synthesen mit Gemini-Tensid (16-2-16)

Die bisher gezeigten Ergebnisse belegen, dass es möglich ist aus BTEVS ein mesoporöses Hybridmaterial mit relativ großen spezifischen Oberflächen herzustellen. Jedoch zeigen sie auch auf, dass bisher große Schwierigkeiten bestehen, aus einem solchen System periodisch geordnete Hybridmaterialien aufzubauen. Die Gründe, warum sich während der Hydrolyse- bzw. der Hydrothermalbehandlung kein strukturiertes Gebilde aus Micellen und Precursormolekülen, also eine flüssig-kristalline Phase bildete, sind zwar unklar, eine mögliche Ursache könnte aber in der zu geringen Wechselwirkung von micellarer Oberfläche mit den geladenen Precursorspezies liegen. Daher wurde eine weitere Untersuchungsreihe vorgenommen, in der ein Tensid bzw. SDA ausgewählt wurde, das sich grundlegend von den bereits eingesetzten unterscheidet. Bei dem nun verwendeten Strukturdirektor handelt es sich um ein Gemini-Tensid („Bis-Tensid“), welches über zwei zentrale Ammoniumgruppen, die über ein Ethylenrest voneinander getrennt sind (sog. *Spacer*), sowie über zwei C₁₆-Kohlenwasserstoffreste an den beiden Flanken verfügt. Solche Tenside sind beispielsweise in der Lage, sich schon bei Konzentrationen von einem Hundertstel der Konzentration herkömmlicher Tenside selbst zu organisieren und sollten darüber hinaus aufgrund ihrer doppelt so großen Kopfgruppen-Ladung, im Vergleich zu OTAC oder CTAB, in der Lage sein, deutlich stärkere Coulomb-Wechselwirkung aufzubauen, die so eine Strukturierung ermöglichen könnte.^[138]

In dieser Versuchsreihe wurden sowohl das Precursor/Wasser-Verhältnis als auch der pH-Wert der Ansätze variiert (s. **Tabelle 16**).

Tabelle 16: Übersicht der eingestellten molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien unter Verwendung eines Gemini-Tensids.

Probenbez.	BTEVS	16-2-16-Tensid	NaOH	Wasser	pH- Wert
Eg 1	1	0,98	7,94	445	14,0
Eg 2	1	0,98	7,87	824	13,7
Eg 3	1	0,98	15,60	824	14,0
Eg 4	1	0,98	3,80	824	13,4
Eg 5	1	0,49	7,94	824	13,7

Alle Ansätze lieferten Pulver, die aufgrund der Ergebnisse der Physisorptionsmessungen (s. **Abbildung. 55, links**) spezifische Oberflächen im Bereich

von 320 bis 610 m² g⁻¹ aufwiesen. Wie man jedoch anhand von **Abbildung. 55 (rechts)** erkennen kann, lieferten alle Ansätze sehr breite Porendurchmesserverteilungen (sie liegt für die Probe Eg 5 im Bereich von ca. 5 bis 10 nm, für die Proben Eg 2 und Eg 3 bei ca. 5 bis ca. 20 nm), Eg 1 und Eg 4 zeigen eine völlig uneinheitliche Porengrößenverteilung.

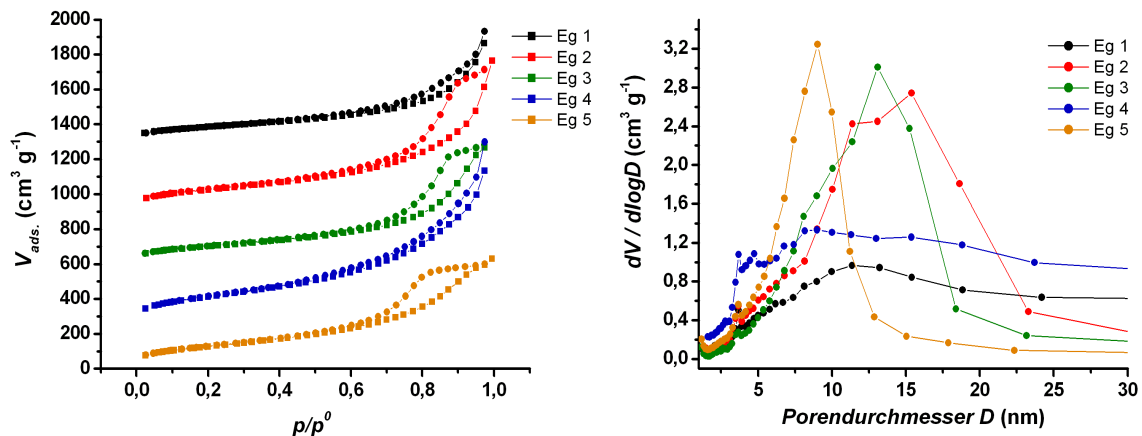


Abbildung 55: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Eg 1 bis Eg 5 (die Isothermen der Proben Eg 1 bis Eg 4 sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben) (links); Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Die Diffraktogramme der Proben Eg 1 – 5 zeigen bedauerlicherweise annähernd denselben Verlauf wie diejenigen der mit OTAC im Alkalischen hergestellten Materialien (s. **Abbildung 56**).

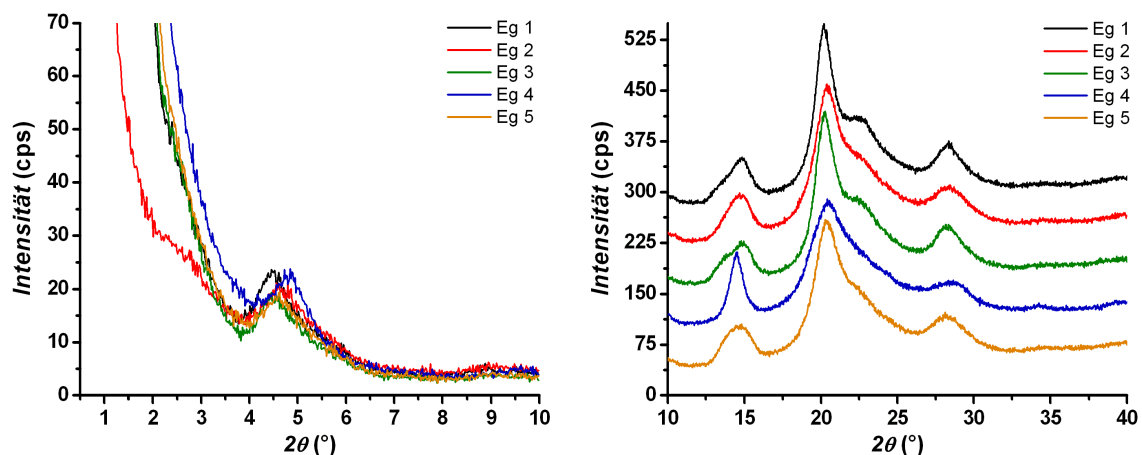


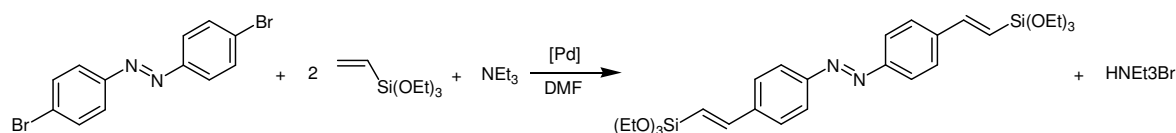
Abbildung 56: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien, welche mit einem Gemini-Tensid (16-2-16) im Alkalischen bei unterschiedlichen pH-Werten hergestellt wurden; Winkelbereich 0,5 bis 10° 2θ (links), Winkelbereich 10 bis 40° 2θ (rechts).

Zusammenfassend lässt sich über die hier vorgenommenen Versuche, ein auf der Vorläuferverbindung BTEVS basierendes geordnetes Hybridmaterial zu präparieren, folgendes festhalten: Weder im alkalischen noch im sauren Milieu unter Verwendung verschiedenster SDAs konnten mesostrukturierte Produkte erhalten werden. Trotz erheblicher Variation der Syntheseparameter fällt auf, dass a) stets Pulver erhalten wurden, d.h. die Bedingungen für die Kondensationsreaktionen waren gegeben, b) diese Pulver zumeist relativ hohe Werte für die spezifische Oberfläche aufweisen.

Interessante Auffälligkeiten zeigen sich bei der Auswertung der P-XRD Daten der dargestellten Proben: Es konnte zwar, wie schon gesagt, in keinem Fall ein mesostrukturiertes Hybridmaterial erhalten werden, jedoch zeigen alle Ansätze, die im Alkalischen hergestellt wurden, ungeachtet des verwendeten Tensids eine auffallend ähnliche Charakteristik. Gleiches gilt für die Ansätze im Säuren, die ebenfalls Pulver ergaben, deren Diffraktogramme sich untereinander stark ähneln. Die erhaltenen Diffraktogramme der im Säuren und der im Alkalischen hergestellten Proben zeigen jedoch kaum Übereinstimmungen; anscheinend hat der bei der Synthese eingestellte pH-Wert einen viel größeren Einfluss auf die Struktur des Hybridmaterials als das eingesetzte SDA. Eine abschließende Begründung für diesen Sachverhalt kann hier nicht gegeben werden, da hierfür u.U. ausgedehntere Reihenexperimente oder auch *in-situ* Klein- und Weitwinkeluntersuchungen notwendig wären, die im Rahmen dieser Arbeit nicht angefertigt werden konnten.

5.2.4. 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückte Hybridmaterialien

Synthese des Precursors 1,2-Bis(4-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)-diazen (BTEVAB)



Wie bereits aus der Überschrift dieses Kapitels hervorgeht wurde auch versucht, ausgedehnt konjugierte π -Systeme mit Heteroatomen als Organosilica-Vorläuferverbindungen zu synthetisieren bzw. die sich daraus ergebenden Eigenschaften der resultierenden Hybridmaterialien zu untersuchen. Im nachfolgenden Abschnitt wird daher die Synthese und Charakterisierung eines auf einem Azobenzolderivat basierenden Hybridmaterials beschrieben.

Synthesen im Alkalischen mit OTAC als SDA

Zunächst wurde analog zu den vorherigen Precursoren die Präparation der Hybridmaterialien im Alkalischen unter der Verwendung von OTAC als SDA untersucht. Es wurden ähnliche molare Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen gewählt wie bei den Ansätzen mit BTEVB, die zu strukturierten Produkten führten. In der folgenden Ansatzreihe wurde bei konstantem SDA-Gehalt der pH-Wert der Reaktionsmischung von 12 bis 14 variiert (s. **Tabelle 17**).

Tabelle 17: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückten Hybridmaterialien im Alkalischen mit OTAC als SDA.

Probenbez.	BTEVAB	OTAC	NaOH	Wasser	pH-Wert
Ga 5	1	1,47	0,28	1552	12,0
Ga 4	1	1,47	0,88	1552	12,5
Ga 1	1	1,47	2,79	1552	13,0
Ga 2	1	1,47	8,84	1552	13,5
Ga 3	1	1,47	27,9	1552	14,0

In allen Fällen konnten Pulver erhalten werden, die je nach eingestelltem pH-Wert in ihrem Farbton, welcher von orange bis dunkel braun reicht, variieren. Die Röntgendaten der Proben belegen (s. **Abbildung 57**), dass es bei keinem Ansatz gelang, ein

mesostrukturiertes Material zu erhalten. Auch die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der organischen Brücken innerhalb der Porenwände konnte nicht beobachtet werden. Die äußerst breiten Signale im P-XRD deuten auf einen ähnlichen Sachverhalt hin wie bereits zuvor bei den Ansätzen mit BTEVS beschrieben wurde. In **Abbildung 58** ist eine TEM-Aufnahme der Probe Ga 2 dargestellt, auf der man lediglich eine wurmloch- bzw. schwammartige Anordnung der Mesoporen erkennt. Diese Aufnahme bestätigt somit die Schlussfolgerung aus den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung.

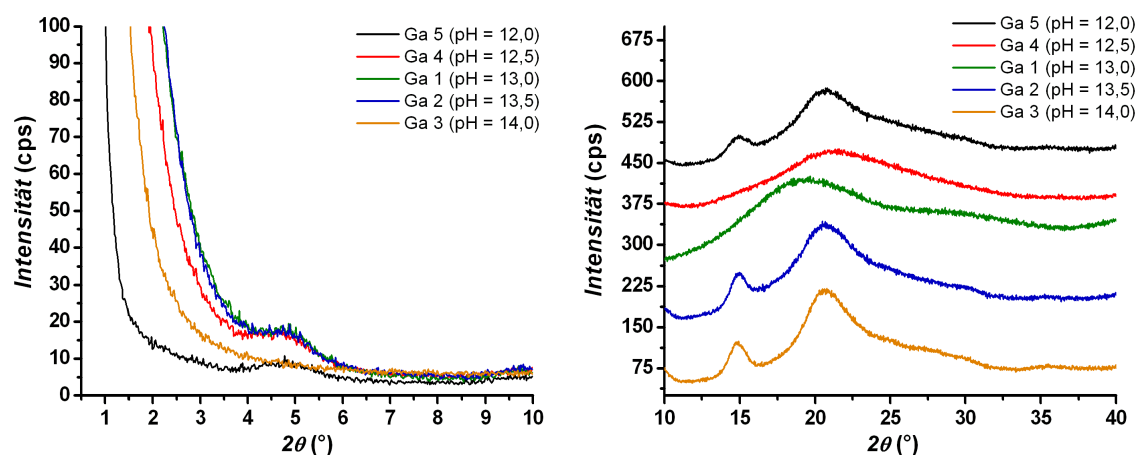


Abbildung 57: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückten Hybridmaterialien, welche mit OTAC als SDA im Alkalischen bei unterschiedlichen pH-Werten hergestellt wurden, Winkelbereich 0,5 bis 10 ° 2θ (links), 10 bis 40 ° 2θ (rechts).

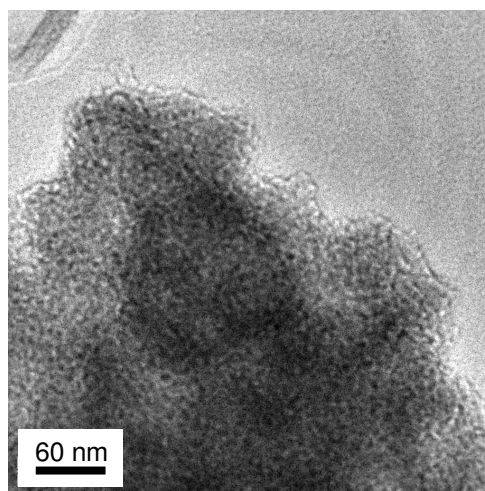


Abbildung 58: TEM-Aufnahme eines 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückten Hybridmaterials (Probe Ga 2).

Die Physisorptionsdaten (s. **Abbildung 59, links**) lieferten für diese bei variablen pH-Werten hergestellten Proben ein uneinheitliches Bild. Es konnte auch keine direkte Abhängigkeit der Sorptionsdaten von dem eingestellten pH-Wert gefunden werden. Die Proben Ga 3 und Ga 4 sind nahezu unporös während die Proben Ga 2 und Ga 5 spezifische Oberflächen von 240 bzw. 220 m² g⁻¹ aufzeigen. Die größte spezifische Oberfläche weist die Probe Ga 1 auf, mit einem Wert von 440 m² g⁻¹. Wie anhand der Porendurchmesserverteilung (s. **Abbildung 59, rechts**) deutlich wird, konnte in keinem Fall eine einheitliche Größe an Mesoporen erzeugt werden. Die Werte für die mittleren Porendurchmesser liegen zwischen ca. 5 und 10 nm, wobei in allen Fällen ein mehr oder weniger stark ausgeprägter *tensile strength effect* (s. Fußnote auf Seite 59/60) zu beobachten ist.

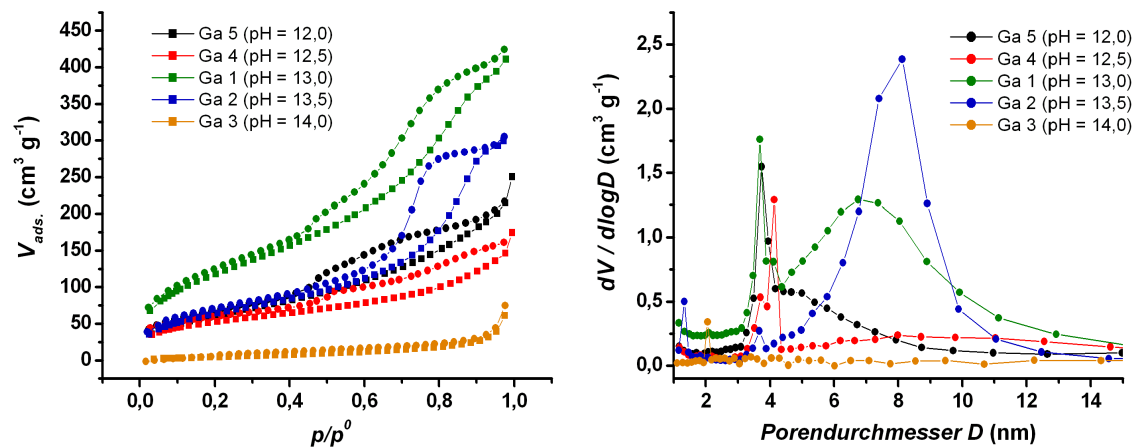


Abbildung 59: Vergleich der N₂-Isothermen (gemessen bei 77 K) der Proben Ga 1 bis Ga 5 (links), Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

In der nachfolgenden Untersuchungsreihe wurden die zugesetzten Mengen an SDA variiert (s. **Tabelle 18**). Die Synthesen wurden bei einem pH-Wert von 13 durchgeführt, da dieser Wert in der Reihe zuvor zu Hybridmaterialien mit den größten spezifischen Oberflächen führte.

Tabelle 18: Zusammenstellung der eingestellten molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückten Hybridmaterialien mit OTAC als SDA im Alkalischen bei konstantem pH-Wert von 13.

Probenbez.	BTEVAB	OTAC	NaOH	Wasser
Ga 6	1	0,5	2,79	1552
Ga 7	1	1,0	2,79	1552
Ga 8	1	2,0	2,79	1552
Ga 9	1	2,5	2,79	1552
Ga 10	1	3,0	2,79	1552

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (exemplarisch für diese Untersuchungsreihe nur Probe Ga 7 in **Abbildung 60** gezeigt) lieferten für alle Ansätze ein einheitliches Bild: Es war weder möglich eine Mesostrukturierung der Poren zu erreichen noch konnte eine kristallähnliche Porenwand aufgebaut werden. Die hier auftretenden intensitätsschwachen und breiten Reflexe sind, wie in den 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterialien eher auf diffuse Streuprozesse zurückzuführen (vgl. **Seite 97**).

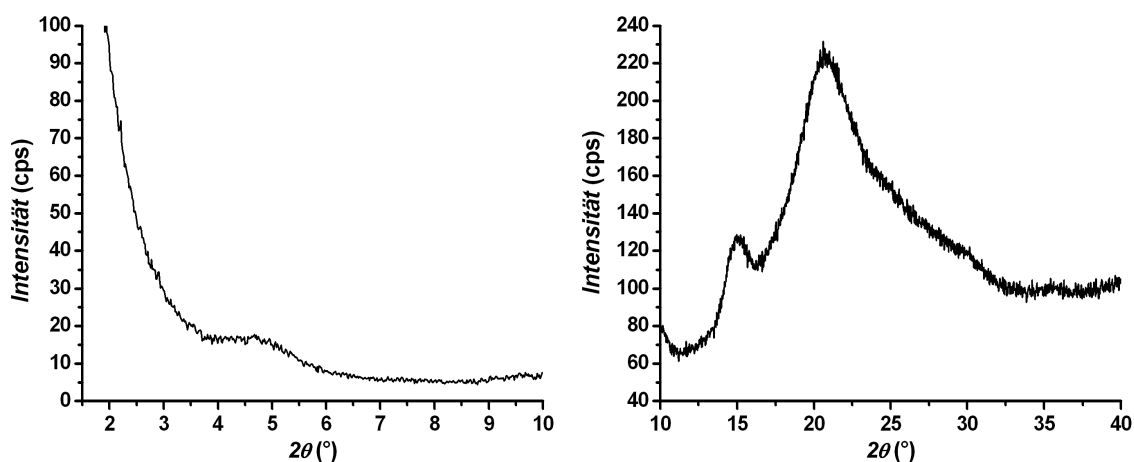


Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramme eines 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückten Hybridmaterials (Probe Ga 7), welches im Alkalischen bei pH = 13 mit OTAC als SDA hergestellt wurde, Winkelbereich 0,5 bis 10 ° 2θ (links), 10 bis 40 ° 2θ (rechts).

Anhand der Physisorptionsdaten dieser Proben lassen sich folgende Aussagen treffen: Man erhält quasi unporöse Pulver, wenn der molare Anteil des SDAs in der Reaktionsmischung deutlich über dem des Precursors liegt (Proben Ga 8 bis Ga 10, hier nicht abgebildet); in den Ansätzen, in denen die zugesetzte OTAC-Menge deutlich geringer war (Proben Ga 6 und Ga 7), wurden mesoporöse Hybridmaterialien mit

spezifischen Oberflächen von bis zu $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten. Jedoch misslang es in diesen Fällen, einheitliche Mesoporen zu erzeugen. Wie anhand des Verlaufs des Desorptionsastes der Probe Ga 7 (s. **Abbildung 61, links**) deutlich wird, kommt es erneut zu einer schlagartigen Verdampfung des Stickstoffs bei einem Relativdruck von ca. $0,48 \text{ } p/p^0$ (ein Indiz für einen vorliegenden *tensile strength effect* (s. Fußnote auf Seite 59/60)). Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers erfolgte daher auf Grundlage des Adsorptionsastes (s. **Abbildung 61, rechts**).

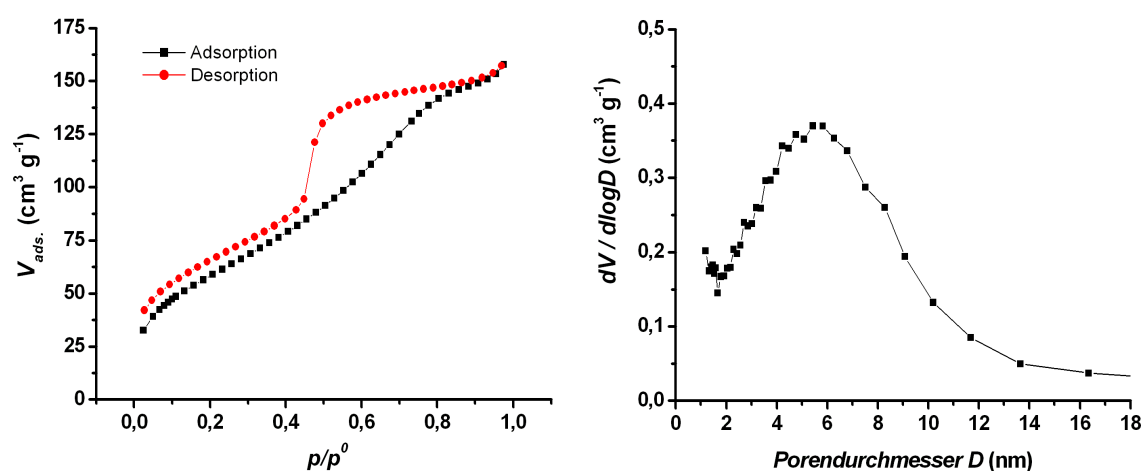


Abbildung 61: N_2 -Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) der Probe Ga 7 (links); Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage des Adsorptionsastes nach BJH (rechts).

Die Gegenüberstellung der beiden IR-Spektren (des Precursors und des entsprechenden Hybridmaterials, **Abbildung 62 links**) zeigt, dass die organische Funktionalität während der Syntheseprozedur nicht beschädigt wurde.

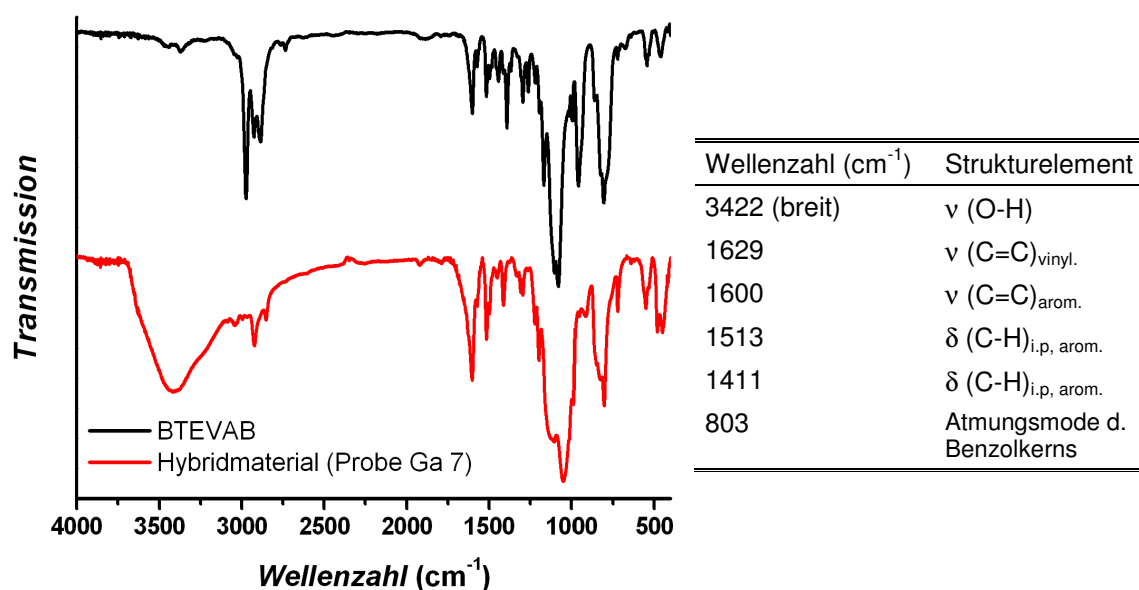


Abbildung 62: Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren (links), BTEVAB (oben); das entsprechende Hybridmaterial der Probe Ga 7 (unten), Zusammenstellung der beobachteten Banden des Hybridmaterials und deren Zuordnung (rechts).

Synthesen im Sauren mit P123[®] als SDA

Die folgende Ansatzreihe wurde unter salzsauren Bedingungen bei einem konstanten und für Umsetzungen mit P123[®] typischen pH-Wert von ca. 1,2 durchgeführt. Dabei wurde ausschließlich die zugesetzte Menge an P123[®] erhöht (s. **Tabelle 19**).

Tabelle 19: Übersicht der molaren Zusammensetzung der Ansatzreihe von BTEVAB mit P123[®] als SDA unter sauren Bedingungen.

Probenbez.	BTEVAB	P123 [®]	HCl	Wasser
Gc 1	1	0,068	1,89	1552
Gc 2	1	0,100	1,89	1552
Gc 3	1	0,150	1,89	1552
Gc 4	1	0,200	1,89	1552
Gc 5	1	0,250	1,89	1552

Es wurde bei allen Ansätzen ein braunes Pulver erhalten, wobei ein Zusammenhang zwischen dem Farbton der Proben und den Synthesebedingungen nicht festgestellt werden konnte. Sowohl die röntgenographischen als auch die transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Proben (hier nicht abgebildet) zeigten ein ähnliches Bild wie die der Proben, die aus den Ansätzen unter alkalischen

Bedingungen hervorgingen: Es gelang weder eine mesoskopische noch eine molekulare Ordnung des Hybridmaterials unter diesen Synthesebedingungen aufzubauen.

Anhand von N₂-Physisorptionsuntersuchungen (hier nicht abgebildet) konnte festgestellt werden, dass alle Pulver unporös waren (die größte spezifische Oberfläche zeigte Probe Gc 1 mit 48 m² g⁻¹).

Es lässt sich somit abschließend festhalten, dass es unter den hier eingestellten Synthesebedingungen weder im Sauren noch im Alkalischen Milieu möglich ist, ein strukturiertes mesoporöses Organosilica zu erzeugen. Im Basischen war es im Gegensatz zu den sauren Ansätzen möglich, ein mesoporöses Hybridmaterial zu erzeugen, welches eine maximale spezifische Oberfläche von ca. 400 m² g⁻¹ aufwies.

5.3. Untersuchungen der optischen Eigenschaften von ausgewählten Hybridmaterialien mittels UV-Vis-Spektroskopie

Eine Fragestellung dieser Arbeit war, inwiefern sich mesoporöse Organosilica-Materialien synthetisieren lassen, die aufgrund der optischen Eigenschaften der eingebauten organischen Brücken in der Lage sind, elektromagnetische Wellen im sichtbaren Bereich zu absorbieren und somit farbig erscheinen. Dies sollte zum einen über den Aufbau von Materialien, deren organische Brücke aus reinen ungesättigten Kohlenwasserstoffgerüsten bestehen und die über eine ausgedehntes konjugiertes System an Doppelbindungen verfügen und zum anderen durch die Synthese solcher Materialien, deren Farbigkeit aufgrund von heteroatomhaltigen Chromophoren zustande kommt realisiert werden. Dabei sollte im ersten Fall ausgehend von dem einfachsten Vertreter einer ungesättigten Verbindung, nämlich dem Ethen-verbrückten Hybridmaterial, eine sukzessive Verlängerung des π -Systems durchgeführt werden. So wurden die optischen Eigenschaften verschiedener Modellverbindungen mit einer unterschiedlich großen Anzahl an konjugierten Doppelbindungen, bis hin zu einem System mit insgesamt 18 konjugierten π -Elektronen (BTEVS) untersucht. Im zweiten Fall wurde ein Azobenzolderivat (BTEVAB) hinsichtlich der optischen Signatur, die vor allem durch die N=N-Bindung und die dazu in Konjugation stehenden C=C-Doppelbindungen beeinflusst wird, untersucht.

A) Hybridmaterialien mit ausgedehnten konjugierten π -Systemen

In **Abbildung 63 links** sind die UV-Vis-Spektren der Precursoren BTEE, BTEB, BTEVB und BTEVS dargestellt. Man erkennt deutlich eine bathochrome Verschiebung (eine Verschiebung zu längerwelligen, energieärmeren Bereichen des e/m-Spektrums) mit zunehmender Länge des (konjugierten) π -Systems. Der π - π^* -Übergang der Ethenbrücke ist aufgrund des experimentellen Aufbaus hier nicht zu erkennen, sollte aber unterhalb von 185 nm liegen. Außerdem wird deutlich, dass die Breite der Absorptionsbanden mit der zunehmenden Ausdehnung des π -Systems korreliert. Aufgrund der steigenden Anzahl an möglichen elektronischen Übergängen in ausgedehnterem konjugierten π -Systemen ist auch eine Verbreiterung der Absorptionsbanden der Chromophore zu erwarten. Die gemessenen UV-Vis-Spektren

bzw. die daraus bestimmten Absorptionswellenlängen der Precursoren stimmen mit denen in der Literatur angegebenen Werten der Absorption für die entsprechenden Verbindungen ohne Triethoxysilylgruppen, also den reinen Kohlenwasserstoffen, gut überein. Eine Substitution des endständigen Wasserstoffs dieser reinen C₃H-Verbindungen durch ein Siliciumatom, geht mit einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande von ca. 5 bis 10 nm einher, da der +I-Effekt des Siliciums zu einer erhöhten Elektronendichte innerhalb des konjugierten π -Systems führt.

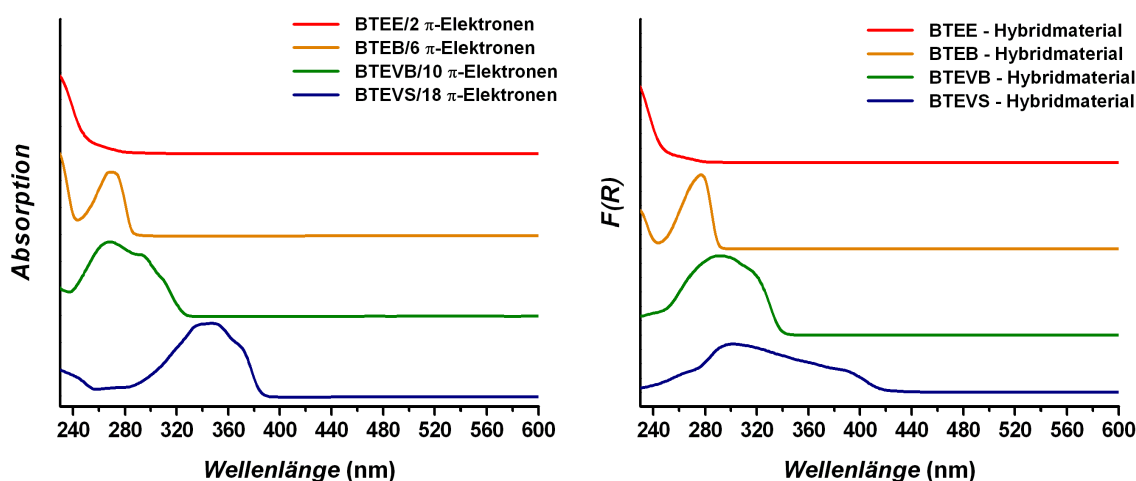
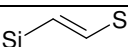

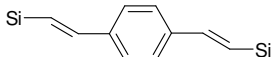
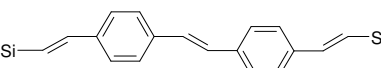


Abbildung 63: Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren der Precursoren (links) und der entsprechenden Hybridmaterialien (rechts) mit unterschiedlich langen konjugierten π -Systemen; die drei oberen Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der y-Achse verschoben.

Die Energie, die für den HOMO-LUMO-Übergang innerhalb des organischen Systems benötigt wird, entspricht genau dem Wert, den man anhand des Schwerpunkts der Absorptionsbande ausmachen kann. Um jedoch den tatsächlichen Farbeindruck der Pulver besser wiederzugeben, reicht die Angabe der Wellenlänge, bei der der HOMO-LUMO-Übergang stattfindet, nicht aus (s. **Abbildung 63, rechts**). Ein wahrgenommener Farbeindruck ist das Resultat des Zusammenwirkens aller rezipierter Wellenlängen, d.h. es müssen auch die Teile der Absorptionsbande berücksichtigt werden, die bei größeren Wellenlängen liegen. Aus diesem Grund wurde hier einheitlich der langwelligste Punkt des Spektrums als Absorptionswert angegeben, bei dem die Absorption bzw. der F(R)-Wert noch nicht auf Null abgefallen ist (s. **Tabelle 20**).

Tabelle 20: Zusammenfassung der anhand der UV-Vis-Spektren ermittelten maximalen Absorptionswerte der Precursoren bzw. der Hybridmaterialien.

Struktur der org. Brücke	Kürzel	Precursor (nm)	Hybridmaterial (nm)
	BTEE	-	-
	BTEB	280	288
	BTEVB	325	340
	BTEVS	380	412

Interessanterweise tritt zusätzlich zu der bathochromen Verschiebung innerhalb einer Messreihe (aufgrund des verlängerten konjugierten π -Systems) beim Übergang vom Precursor zum entsprechenden Hybridmaterial eine Verschiebung der Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen auf. Darüber hinaus wird deutlich, dass der Betrag dieser Verschiebung offensichtlich ebenfalls von der Länge des konjugierten Systems abhängt und von ca. + 8 nm bei der Benzol-verbrückten Spezies auf ca. + 32 nm bei der 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Spezies zunimmt. Eine mögliche Ursache für diesen Trend könnte in der Zunahme der π - π -Wechselwirkung von benachbarten organischen Funktionalitäten innerhalb der Porenwand liegen, welche mit zunehmender Länge des π -Systems ansteigen sollten.

Man erkennt am Verlauf der Absorptionkurve des 4,4'-Divinylstilben-verbrückten Hybridmaterials, dass im Gegensatz zu den anderen Systemen, die Anregungsenergie schon in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums hineinragt, was auch anhand der schwach-gelben Farbe der Probe augenscheinlich ist (s. **Abbildung 64**). Darüber hinaus wird eine enorme Verbreiterung der Absorptionskurve dieses Organosilicas festgestellt, die vermutlich bei Systemen dieser Ausdehnung durch vibronische Kopplungen verursacht werden.



Abbildung 64: Photographische Abbildung der Hybridmaterialien mit unterschiedlich ausgedehnten, konjugierten π -Systemen ohne Heteroatome, mit zwei (1), sechs (2), zehn (3) und 18 (4) konjugierten π -Elektronen. (Zum Vergleich ein 4,4'-Divinylazobenzol-verbrücktes Hybridmaterial (5)).

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass es durch ausgedehnte konjugierte π -Systeme basierend auf reinen Kohlenwasserstoffen möglich ist, Farbigkeit von mesoporösen Organosilica-Materialien zu erzeugen. Allerdings wird ebenfalls klar, dass eine weitere Verschiebung zur energieärmeren Seite des e/m-Spektrums mit einem enormen präparativen Aufwand verbunden sein wird, da die Systeme, die diesen Ansprüchen genügen sollen, über sehr lange konjugierte Doppelbindungssysteme verfügen müssen, so dass damit einhergehend die Synthese sowie vor allem die Aufarbeitung solcher Substanzen in den für die Umsetzung zu Hybridmaterialien benötigten Mengen zumindest Schwierigkeiten verursacht. Zudem ist es nicht möglich, basierend auf reinen Kohlenwasserstoffgerüsten, das gesamte Farbspektrum abzudecken, da die maximale Absorptionswellenlänge solcher Systeme einem Maximum zustrebt und somit das π -System eine „Sättigung“ erreicht. Um jedoch auch ein mesoporöses Hybridmaterial mit „tieferen“ Farbtönen zu synthetisieren, muss man also beispielsweise auf heteroatomenthaltende konjugierte π -Systeme zurückgreifen. Im Folgenden soll auf die UV-Vis-Untersuchungen an solchen Azobenzol-verbrückten Hybridmaterialien eingegangen werden.

B) Hybridmaterialien mit heteroatomhaltigen Chromophoren

Das UV-Vis-Spektrum der Azobenzol-verbrückten Vorläuferverbindung ist in **Abbildung 65** dargestellt. Hier wird deutlich, wie stark die im Zentrum des Moleküls befindliche Azofunktionalität die Absorption zu kleineren Energien im Vergleich zu den oben gezeigten Precursoren verschiebt. Darüber hinaus ergibt die Gegenüberstellung des UV-Vis-Spektrums der Vorläuferverbindung mit dem des entsprechenden

Hybridmaterials – analog zu den Chromophoren ohne Heteroatom – ebenfalls eine bathochrome Verschiebung, die hier allerdings ca. 50 nm beträgt.

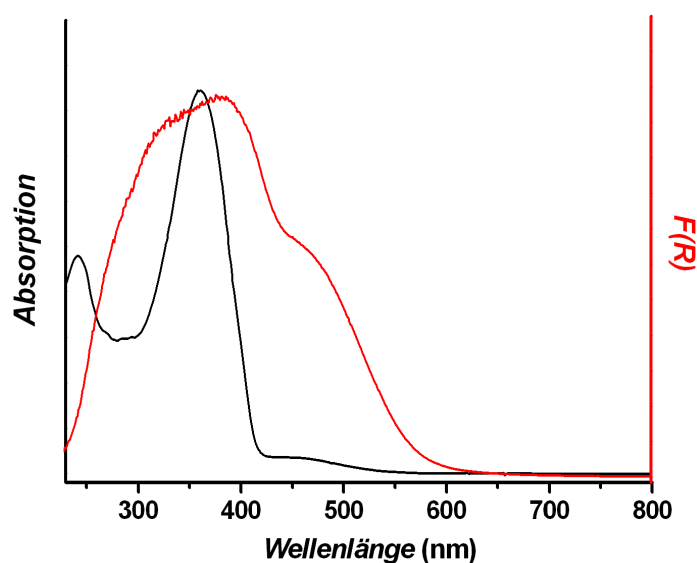


Abbildung 65: Vergleich der UV-Vis-Spektren von BTEVAB (schwarz, Precursor in *n*-Hexan) und dem daraus synthetisierten Hybridmaterial (rot, Probe Ga 7).

Eine weitere interessante Eigenschaft dieser Azobenzolkomponenten ist, dass sie sich von der thermodynamisch stabileren, linearen (*E*)-Konfiguration reversibel in die gewinkelte (*Z*)-Konfiguration umwandeln lassen. Die Energiedifferenz dieser beiden Konfigurationen beträgt 50 kJ mol^{-1} ^[139] und die Aktivierungsenergie dieser Isomerisierung beträgt in Lösung ca. 96 kJ mol^{-1} ^[140] bzw. 130 kJ mol^{-1} ^[141] im Festkörper. Die Transformation vom (*E*)- zum (*Z*)-Isomer erfolgt photochemisch durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge des π - π^* -Übergangs. Die Rückreaktion kann im Gegensatz dazu auch thermisch erfolgen, verläuft allerdings bei Raumtemperatur nur langsam. Bei diesem „Schaltvorgang“ sollte sich das UV-Vis-Spektrum der durch Bestrahlung erzeugten (*Z*)-konfigurierten Azobenzolspezies deutlich von der zuvor untersuchten (*E*)-Geometrie unterscheiden und das Maximum der Absorptionsbande nach der Bestrahlung um ca. 50 nm hypsochrom (eine Verschiebung zu kürzerwelligen, energiereicheren Bereichen des e/m-Spektrums) verschoben sein. Es wurde nun untersucht, ob es möglich ist durch Bestrahlen der mesoporösen Hybridmaterialien mit UV-Licht der Wellenlänge von 366 nm diesen Schaltvorgang vom (*E*)- zum (*Z*)-Isomer durchzuführen. So wurde die Probensubstanz für 90 min mit UV-Licht dieser Wellenlänge bestrahlt und anschließend ein UV-Vis-Spektrum aufgezeichnet (s. **Abbildung 66**).

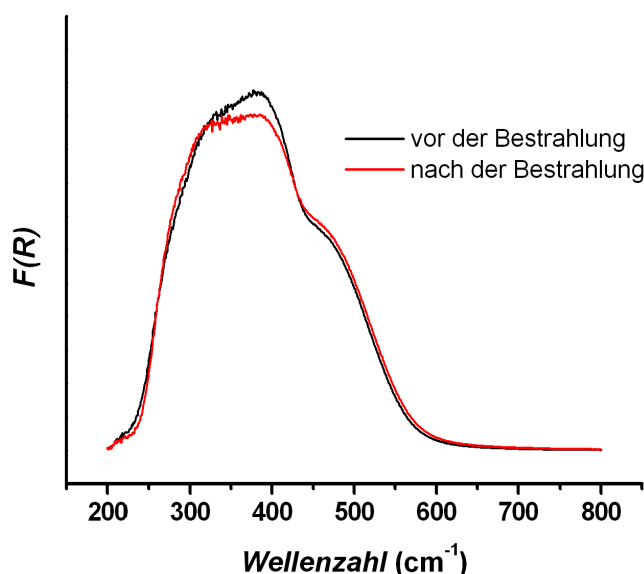


Abbildung 66: Vergleich der UV-Vis-Spektren eines 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückten Hybridmaterials (Probe Ga 7) vor der Bestrahlung (schwarz) sowie nach einer 90 minütigen Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge von 366 nm (rot).

Anhand dieser Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren der Azobenzol-verbrückten Hybridmaterialien zu Zeitpunkten vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht wird deutlich, dass ein Schaltvorgang an der Azogruppe (von (*E*)- zu (*Z*)-) nicht erfolgte, da keine hypsochrome Verschiebung des Spektrums nach der Bestrahlung erkennbar ist. Warum der Schaltvorgang an diesem Hybridmaterial nicht gelang kann mehrere Ursachen haben: Zum einen wäre es möglich, dass aufgrund der kovalenten Verknüpfung der Chromophore an beiden Seiten in ein relativ starres Silicanetzwerk die zum Isomerisieren notwendigen Freiheitsgrade nicht mehr gegeben sind. Zum anderen wäre es denkbar, dass ein Umschalten von (*E*)- zur (*Z*)- Konfiguration nur an den an der Porenoberfläche befindlichen Funktionalitäten vonstatten gehen konnte, da dort ein Umklappen zum (*Z*)-Konformer aufgrund des freien Volumens der Pore möglich wäre. Da dazu jedoch nur ein kleiner Teil der Azobenzol-Brücken des Hybridmaterials in der Lage wäre, könnten die so geschalteten Moleküle u.U. mit dieser Messung nicht mehr erfasst werden. In diesem Zusammenhang erscheinen die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse von Koller *et al.* äußerst interessant.^[142] Hier wurde das „Schaltvermögen“ von Azobenzol-Peptiden untersucht. Es gelang mit Azobenzol-funktionalisierten Oligopeptiden sogar noch in eingefrorenen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), den Konformationswechsel anzuregen, jedoch auch nur dann, wenn zwischen den erstarrten DMSO-Käfigen genügend Platz zur Verfügung stand. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Tanaka *et al.*, die die Synthese eines reinen Silicagerüsts,

welches nachträglich durch Azobenzolgruppen funktionalisiert wurde, beschrieben.^[143] Bei dieser postsynthetischen Pfropfung musste darauf geachtet werden, dass der Gehalt an Azobenzolfunktionalitäten auf den Porenoberflächen zwischen 0,3 und 0,9 Gruppen pro Quadratnanometer lag, um ein Schaltvorgang vom (*E*)- zum (*Z*)-Isomer auszulösen. Wurde der Gehalt deutlich über diese Obergrenze gesteigert nahm auch sukzessive das Schaltvermögen der Azokomponente ab, da hierbei dann das freie Volumen für den Isomerisierungsschritt nicht mehr zur Verfügung stand.

5.4. Variation der Triebkraft zum Aufbau von molekularer Periodizität in mesoporösen Hybridmaterialien

5.4.1. 4,4'-Divinyldiphenylamid-verbrückte Hybridmaterialien^[*]

Der genaue Grund für die kristallähnliche Anordnung der organischen Brücken in einigen PMO-Materialien ist bis dato nicht endgültig geklärt. Wie bereits erwähnt findet man eine solche Ordnung bisher nur bei Systemen, die aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-funktionalitäten aufweisen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Triebkraft für die Ausbildung solcher geordneter Domänen innerhalb der Porenwände auf attraktive π - π -Stapelwechselwirkungen (engl. π - π -stacking) zurückzuführen ist.

Bisher wurde jedoch nicht untersucht, ob und inwieweit sich dieses periodische Arrangement der organischen Brücken nicht auch durch den gezielten Einbau anderer Strukturelemente bzw. funktioneller Gruppen herbeiführen lässt. π - π -Stapelwechselwirkungen von aromatischen Systemen sind im Wesentlichen ungerichteter Natur und die beteiligten Kräfte sind sehr klein. Daher sind vor allem drei Fragestellungen von besonderem Interesse: a) ist es möglich eine molekulare Periodizität der organischen Brücken durch das Wirken gerichteter Kräfte zu erzeugen, b) von welcher Stärke müssten diese Triebkräfte sein und c) führen stärkere Kräfte evtl. nicht nur zu einem Ordnungseffekt auf molekularer Skala sondern sind sie evtl. auch in der Lage, die Ausbildung einer Mesophase durch einen kooperativen Prozess zu begünstigen?

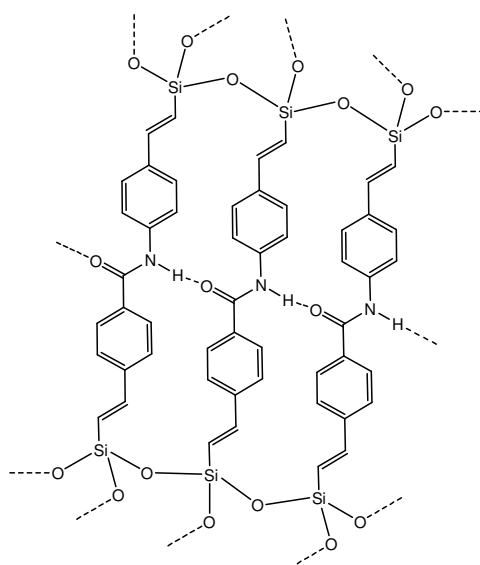
Für eine erste Evaluierung dieser Fragestellungen wurde hier nun das Precursorsystem 4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-*N*-(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)benzamid für die Darstellung von PMOs gewählt, eine Vorläuferverbindung, die eine Amidgruppe enthält, welche aufgrund des aciden Protons der Aminogruppe und dem Carbonylsauerstoff befähigt ist, (gerichtete) Wasserstoffbrücken aufzubauen und

^[*] Da eine korrekte Bezeichnung für Hybridmaterialien, die sich von dem Precursor 4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-*N*-(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-phenyl)benzamid ableiten, zum einen äußerst unübersichtlich wäre und zum anderen noch keine von der IUPAC vorgegebene Nomenklatur für diese Art von organisch-anorganischen Hybridmaterialien existiert, wird im Folgenden der Terminus „4,4'-Divinyldiphenylamid“ verwendet.

darüber hinaus auch noch aromatische bzw. ungesättigte Gruppen beinhaltet, die ihrerseits aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkungen einen weiteren Beitrag zur Ordnung des Systems innerhalb der Porenwand leisten könnten. Die Wahl des Precursors erfolgte, weil z.B. hinter vielen natürlich vorkommenden Ordnungsphänomenen vor allem die Wasserstoffbrückenbindung als entscheidende Triebkraft bei dem Aufbau komplexer, hochgeordneter dreidimensionaler Netzwerke wirkt. Die mit Abstand umfangreichsten Untersuchungen bzgl. Wasserstoffbrückenbindungen, die bekanntermaßen eine existenzielle Rolle für die belebte Natur spielen, finden sich bei Strukturuntersuchungen von Proteinen oder der DNA.^[144,145] Neben diesen wissenschaftlichen Meilensteinen und den darauf aufbauenden Arbeiten, die sich mit Biopolymeren beschäftigen, existiert jedoch auch eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit oligomeren Wasserstoffbrückenbindungsstrukturen von Amid-Derivaten befassen,^[146,147] so z.B. eine Arbeit von Bisson *et al.* in der die Ausbildung von kettenförmigen, aromatischen Amiden zu einer Art Reißverschlussmuster aufgrund von H-Brücken beschrieben wird.^[148]

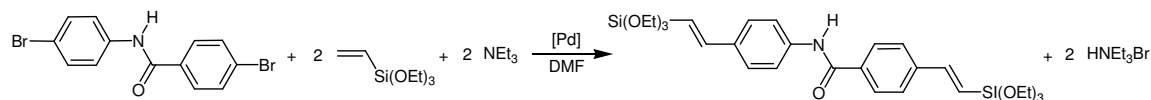
Auf dem Gebiet der organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf Silicabasis existieren ebenfalls Arbeiten, die sich mit einem durch Wasserstoffbrücken induzierten Selbstorganisationsprozess befassen. So konnten beispielsweise Moreau *et al.* zeigen, dass sich unter bestimmten Bedingungen lamellar geordnete Silsesquioxane bestehend aus langkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffresten, die an zwei Positionen durch Amidbrücken funktionalisiert waren, erzeugen lassen.^[149] Hierbei wurden die entsprechenden bis-silylierten Verbindungen langsam unter Zusatz eines Katalysators in wässrig-ethanolischen Lösungen, umgesetzt, sodass das System, bevor die Kondensation der Silanolgruppen einsetzte, genug Zeit zum Ausbilden von H-Brücken zwischen den Amideinheiten besaß. Mit fortschreitender Dauer bildeten sich dann lamellar geordnete Domänen, die durch die zunehmenden Hydrolyse- und Kondensationsvorgänge quasi in ihrer Anordnung „eingefroren“ wurden. Analog zu diesen Umsetzungen konnten auch chirale Diaminocyclohexanderivate erfolgreich zu den entsprechenden Silsesquioxanen umgesetzt werden.^[150] Es war in diesen Fällen möglich, durch den gezielten Einsatz der reinen Enantiomere röhrenförmige Partikel zu erhalten. Im Gegensatz dazu wurden bei Verwendung des Racemats sphärische Partikelmorphologien aufgebaut. Eine abschließende Erklärung für dieses Phänomen konnte von den Autoren zwar nicht gegeben werden, jedoch vermuten sie, dass neben anderen

Triebkräften auch H-Brücken dabei eine tragende Rolle zukommt. Diese Ansätze zeigen zwar die prinzipielle Möglichkeit, auf Grundlage von Wasserstoffbrückenbindungen Ordnungsphänomene in Hybridmaterialien zu erzeugen, jedoch handelt es sich hierbei um kompakte unporöse Stoffe. Deshalb soll im Folgenden untersucht werden, ob es möglich ist, ein H-Brückennetzwerk entlang des Perimeters der Kanäle zwischen den organischen Einheiten innerhalb der Wände des mesoporösen Hybridmaterials aufzubauen (s. **Schema 12**).



Schema 12: Modell zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen innerhalb der Porenwand eines „4,4'-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterials.

Synthese des Precursors 4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-N-(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)benzamid (BTEVPA)



Synthesen mit OTAC im Alkalischen

In der ersten Versuchsreihe wurde OTAC als SDA im Basischen verwendet. Hierbei wurde die zugesetzte Menge an Tensid konstant gehalten (es wurde ein Precursor/SDA-Verhältnis eingestellt, mit dem im Falle von BTEVB ein PMO erhalten wurde) und der pH-Wert zwischen 11,5 und 14,5 variiert (s. **Tabelle 21**). Mit einer Ausnahme (der

Ansatz bei pH = 14,5 lieferte lediglich ein hochviskoses braunes Öl) konnte bei allen Ansätzen nach der Hydrothermalbehandlung ein weißes Pulver erhalten werden.

Tabelle 21: Molare Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen der bei konstantem OTAC/Precursor-Verhältnis und unterschiedlichen pH-Werten hergestellten BTEVPA-verbrückten Hybridmaterialien.

Probenbez.	BTEVPA	OTAC	NaOH	Wasser	pH-Wert
Fa 5	1	1,47	0,05	850	11,5
Fa 2	1	1,47	0,19	1062	12,0
Fa 6	1	1,47	0,48	850	12,5
Fa 3	1	1,47	0,60	1062	12,5
Fa 1	1	1,47	1,92	1062	13,0
Fa 7	1	1,47	4,84	850	13,5
Fa 8	1	1,47	15,30	850	14,0
Fa 4	1	1,47	19,13	1062	14,0
Fa 9	1	1,47	48,39	850	14,5

Die N₂-Physisorptionsmessungen in **Abbildung 67** belegen, dass es sich bei allen Proben um mesoporöse Materialien mit spezifischen Oberflächen zwischen 362 m² g⁻¹ (bei Fa 4) und 557 m² g⁻¹ (bei Fa 5) handelt. Die Hysteresetypen sind uneinheitlich und eher dem Typ H2 zuzuordnen. Die Porendurchmesserverteilung zeigt erneut bemerkenswert große Mesoporen im Bereich zwischen 5,4 und 7,1 nm für die Ansätze bei höheren pH-Werten (12,5 – 14,0). Anhand des Desorptionsastes der Isotherme der Probe Fa 5 (Umsetzung bei pH = 11,5) ist ein stufenartiger Abfall des adsorbierten Volumens zu erkennen, der erneut aufgrund einer zunächst gehinderten und in der Folge schlagartigen Desorption entsteht (*tensile strength effect*, s. Fußnote auf Seite 59/60). Da eine Porendurchmesserbestimmung nach BJH auf Grundlage des Desorptionsastes fälschlicherweise eine monomodale Porendurchmesserverteilung mit Mesoporen von 3,9 nm ergibt, wurde die Verteilung der Porendurchmesser aufgrund des Adsorptionsastes berechnet. Darüber hinaus ist kein eindeutiger Bezug zwischen den erhaltenen Sorptionseigenschaften und dem eingestellten pH-Wert der Reaktionsmischung auszumachen.

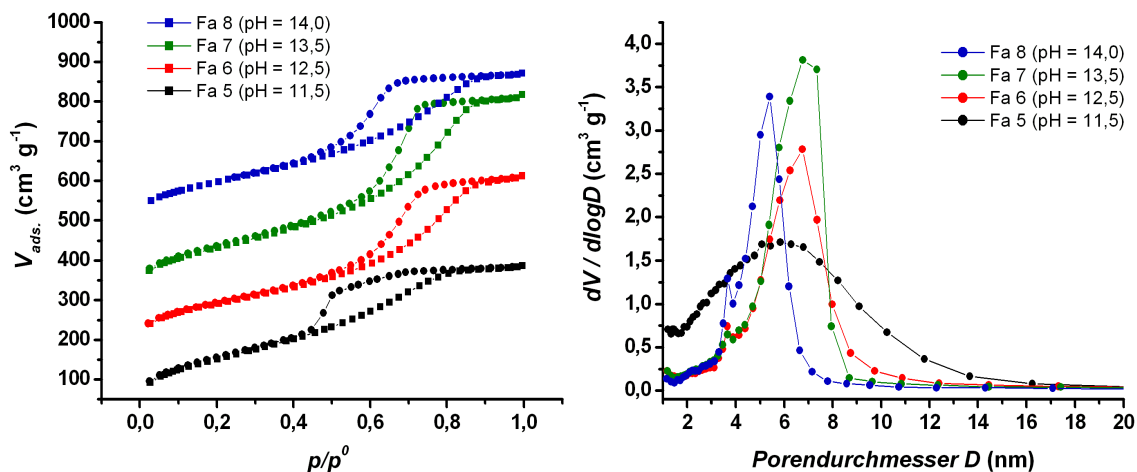


Abbildung 67: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77K) der Proben Fa 5 bis Fa 8 (links), Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH für die Proben Ea 6 bis Ea 8; berechnet auf Grundlage des Adsorptionsastes nach BJH für die Probe Fa 5 (rechts).

Bei den röntgenographischen Untersuchungen dieser Proben konnte in keinem Fall eine mesoskopische Ordnung festgestellt werden (s. **Abbildung 68**). Es ist daher davon auszugehen, dass bei diesen Ansätzen Pulver entstanden, bei denen eine wurmloch- bzw. schwammartige Porenanordnung vorliegt; dies wird im Wesentlichen auch durch die TEM-Aufnahmen (hier nicht gezeigt) bestätigt. Darüber hinaus zeigt lediglich Probe Fa 6 mehrere breite Intensitätsmaxima im Winkelbereich ab $3^\circ 2\theta$, deren Erscheinungsbild eine große Ähnlichkeit mit den schon zuvor beschriebenen Diffraktogrammen der Proben vom BTEVS- und BTEVAB-System aufweisen. Lediglich drei ihrer abgeschätzten Schwerpunktslagen stimmen mit den theoretischen d -Werten einer angenommen lamellaren Phase überein.

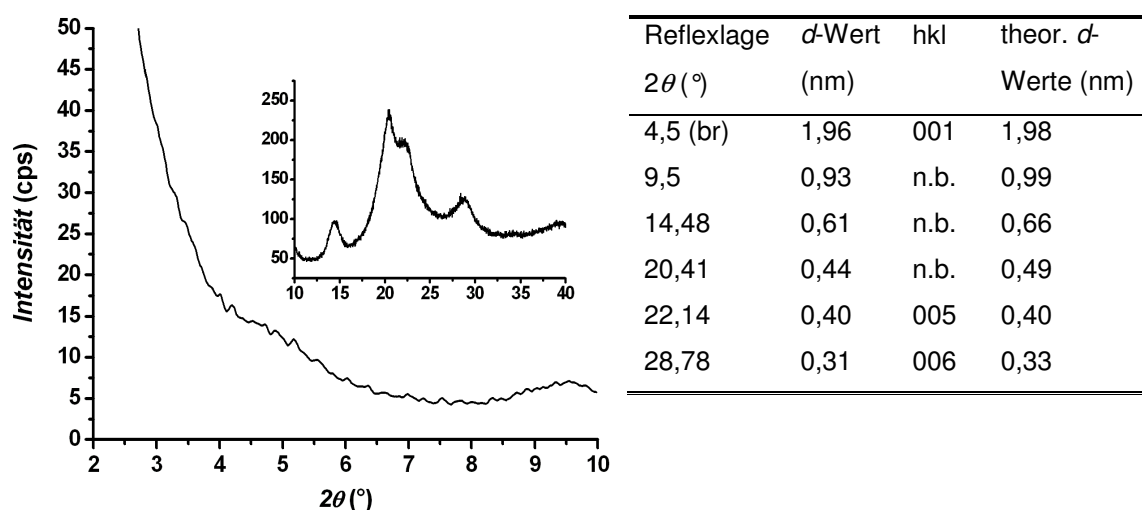


Abbildung 68: Röntgenpulverdiffraktogramm eines „4,4′-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterials (Probe Fa 6), welches im Alkalischen bei $\text{pH} = 12,5$ mit OTAC als SDA hergestellt wurde, Winkelbereich $0,5$ bis $10^{\circ} 2\theta$ (links), Winkelbereich 10 bis $40^{\circ} 2\theta$ verkleinert dargestellt (links); tabellarische Zusammenfassung der Reflexlagen und der entsprechenden d -Werte (rechts).

Aufgrund von FT-IR-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die organischen Bestandteile selbst nach Umsetzungen bei hohen pH-Werten von 14 unbeschadet im Hybridmaterial vorliegen. Wie aus der Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren des Precursors und des daraus resultierenden Hybridmaterials (s. **Abbildung 69**) hervorgeht, können einige charakteristische Schwingungsbanden der Amid-Brücke wie auch des aromatischen Systems zugeordnet werden, die die Integrität der organischen Funktionalität bestätigen.

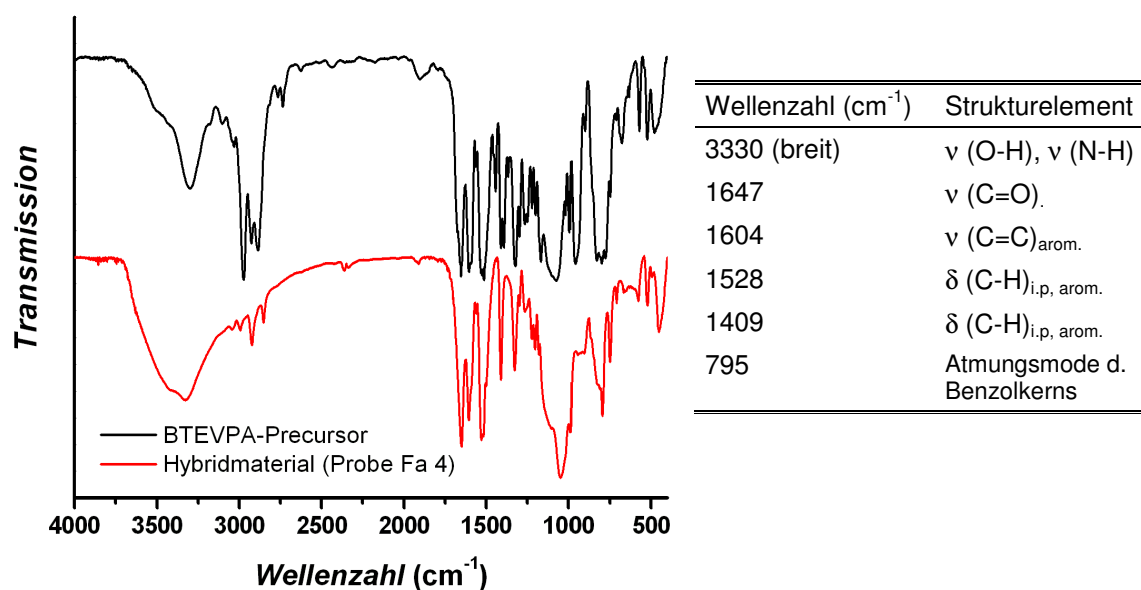


Abbildung 69: Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren (links), BTEVPA (oben), das entsprechende Hybridmaterial der Probe Fa 4 (unten), Zusammenstellung der beobachteten Banden des Hybridmaterials und deren Zuordnung (rechts).

In der zweiten Versuchsreihe wurde bei konstantem pH-Wert von 12,5 die zugesetzte OTAC-Menge erhöht ausgehend von einer Mischung, in der BTEVPA und OTAC zu gleichen Teilen vorhanden waren, bis zu einer Mischung mit einem fünffachen Überschuss an OTAC (s. **Tabelle 22**).

Tabelle 22: Molare Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen der bei pH = 12,5 hergestellten BTEVPA-verbrückten Hybridmaterialien bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen.

Probenbez.	BTEVPA	OTAC	NaOH	Wasser
Fa 12	1	1,0	0,48	850
Fa 13	1	2,0	0,48	850
Fa 14	1	3,0	0,48	850
Fa 16	1	3,5	0,48	850
Fa 17	1	4,0	0,48	850
Fa 18	1	4,5	0,48	850
Fa 19	1	5,0	0,48	850

Die Physisorptionsmessungen ergaben für alle Proben den mehr oder weniger selben Verlauf einer Typ-IV-Isotherme mit einer H2-Hysterese (s. **Abbildung 70**). Ebenso verhielt es sich mit den Porendurchmesserverteilungen, die bei allen Ansätzen mittlere

Porengrößen von ca. 6 bis 8 nm anzeigten. Die spezifischen Oberflächen der Ansätze variierten zwischen $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Probe Fa 19) und $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Probe Fa 14). (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur drei Ansätze dieser Versuchsreihe abgebildet, die eine kleine [Fa 12], eine mittlere [Fa 14] und eine große [Fa 19] Menge an SDA enthielten, welche allerdings als repräsentativ für die gesamte Versuchsreihe angesehen werden können).

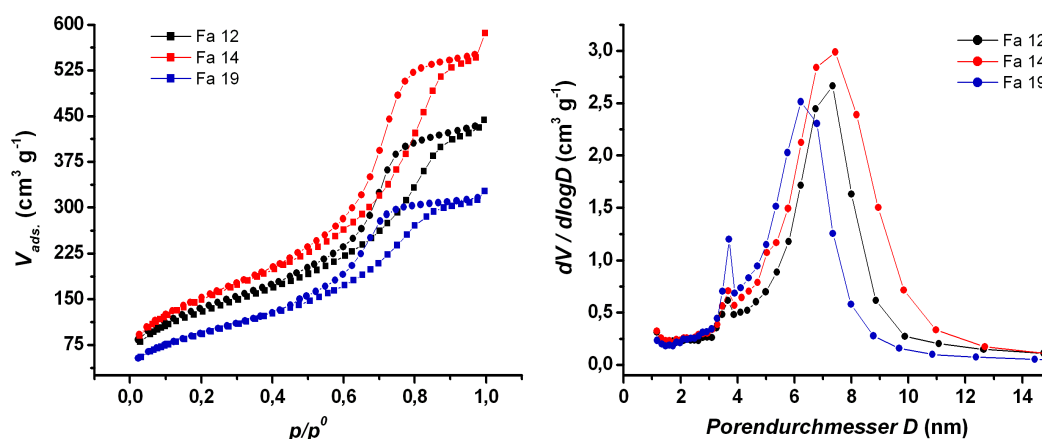


Abbildung 70: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von im Alkalischen bei pH = 12,5 mit OTAC dargestellten „4,4′-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterialien mit hohem (Fa 19), mittlerem (Fa 14) und niedrigem (Fa 12) Tensidgehalt Fa12, Fa 14 und Fa 19 (links), Porendurchmesserverteilungen berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Die röntgenographischen Untersuchungen der Proben ergaben für alle Ansätze ein einheitliches Bild: Es konnte unabhängig von den eingestellten Syntheseparametern kein periodisches Arrangement der Mesoporen erzeugt werden, und alle Proben zeigen im Winkelbereich $3 - 40^\circ 2\theta$ einen Verlauf, der dem des in **Abbildung 68** dargestellten Diffraktogramms entspricht.

In der dritten und abschließenden Versuchsreihe im basischen Milieu wurde nun die Konzentration der eingesetzten Stoffe in der Reaktionsmischung verändert, indem unterschiedliche Mengen an Wasser verwendet wurden. Der pH-Wert von 12,5 wie auch die zugesetzte Menge an Strukturdirektor wurde dabei konstant gehalten (s. **Tabelle 23**).

Tabelle 23: Molare Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen der bei pH = 12,5 hergestellten BTEVPA-verbrückten Hybridmaterialien bei konstantem Precursor/Tensid-Verhältnis und unterschiedlichen Konzentrationen.

Probenbez.	BTEVPA	OTAC	NaOH	Wasser
Fa 20	1	2	2,42	4250
Fa 21	1	2	1,45	2550
Fa 22	1	2	1,03	1820
Fa 23	1	2	0,81	1415
Fa 24	1	2	0,66	1159

Diese Versuchsreihe lieferte Pulver, deren spezifische Oberflächen mit steigender Konzentration des Precursors von 320 auf schließlich 523 m² g⁻¹ zunahmen. Die Auswertung der Porendurchmesserverteilungen ergab, dass in den Proben Mesoporen mit einem Durchmesser von ca. 7–9 nm vorliegen, wobei jedoch keine strenge Abhängigkeit von den eingestellten Syntheseparametern festgestellt werden konnte. In **Abbildung 71** sind die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen der Proben Fa 20 bis Fa 24 dargestellt. Deutlich sind auch hier die Stufen in den Desorptionsästen bei ca. 0,47 p/p^0 zu erkennen, welche durch die schlagartige Verdampfung des flüssigen Stickstoffs hervorgerufen werden (s. Fußnote auf Seite 59/60).

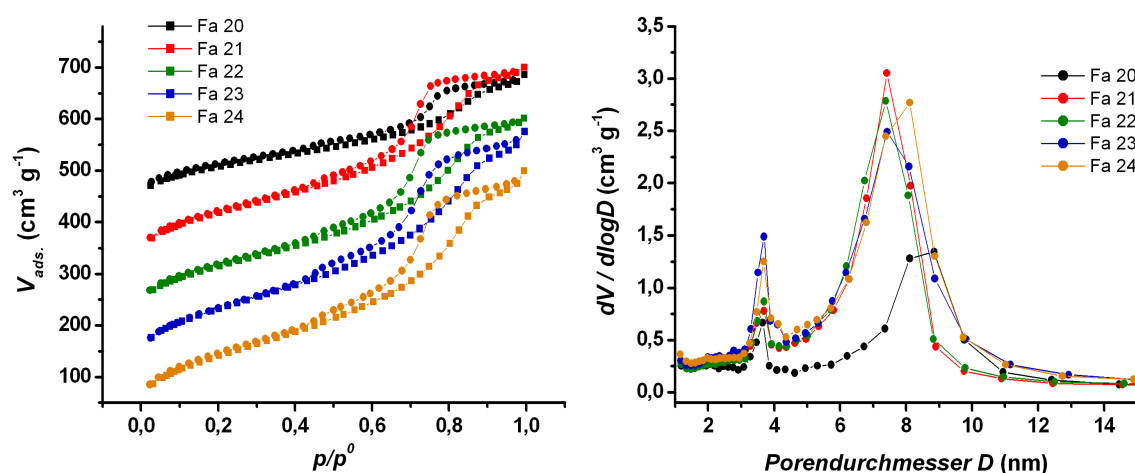


Abbildung 71: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von im Alkalischen bei pH = 12,5 mit OTAC als SDA bei variierenden Precursorkonzentrationen dargestellten „4,4'-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterialien (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Die Resultate der P-XRD-Messungen entsprechen denen der ersten und zweiten Ansatzreihe; weder gelang es eine mesoskopische Ordnung zu erzeugen noch zeigen sich Merkmale, die auf eine Periodizität auf molekularer Ebene hindeuten. Eine kleine

Ausnahme stellt dabei Probe Fa 24 dar, bei der immerhin im *as-synthesized*-Zustand (Kompositmaterial, vor der Extraktion) im Diffraktogramm eine kleine Schulter im Kleinwinkelbereich bei $2\theta = 1,84^\circ$ zu beobachten war. Der entsprechende *d*-Wert von 4,8 nm lässt sich jedoch nicht mit dem aus den Physisorptionsmessungen abgeleiteten mittleren Porendurchmesser von ca. 8,1 nm in Einklang bringen. Diese Schulter war im Diffraktogramm der extrahierten Probe hingegen nicht mehr zu erkennen, so dass auch hier von einer auf der meso- und molekularen Skala strukturlosen Probe ausgegangen werden muss.

Synthesen im Säuren mit P123[®] als SDA

Da es unter alkalischen Bedingungen weder gelang, eine mesoskopische Ordnung zu erzeugen noch die gewünschte molekulare Periodizität durch Amid-Wasserstoffbrückenbindungsmotive zu erhalten, wurde nun eine Ansatzreihe unter sauren Reaktionsbedingungen erprobt. Auch wenn der pK_a -Wert der Amid-Vorläuferverbindung noch nicht bestimmt wurde, so könnten die Ansätze im Säuren vielversprechender sein, da möglicherweise das acide Proton der Aminogruppe im stark alkalischen Milieu abstrahiert und damit die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen als zusätzliche Triebkraft für molekulare Periodizität unterdrückt wird.

In der nachfolgenden Versuchsreihe wurde die Konzentration von P123[®] konstant gehalten und der pH-Wert zwischen 0,5 und 3,5 variiert (s. **Tabelle 24**).

Tabelle 24: Molare Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen, der bei konstantem P123[®]/Precursor-Verhältnis und unterschiedlichen pH-Werten im Säuren hergestellten „4,4′-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterialien.

Probenbez.	BTEVPA	P123 [®]	HCl	Wasser	pH-Wert
Fc 6	1	0,08	6,050	1063	0,5
Fc 1	1	0,08	1,910	1063	1,0
Fc 2	1	0,08	0,600	1063	1,5
Fc 3	1	0,08	0,190	1063	2,0
Fc 4	1	0,08	0,110	1063	2,25
Fc 5	1	0,08	0,060	1063	2,5
Fc 7	1	0,08	0,030	1063	2,75
Fc 8	1	0,08	0,020	1063	3,0
Fc 9	1	0,08	0,010	1063	3,25
Fc 10	1	0,08	0,006	1063	3,5

Die Ansätze mit einem pH-Wert $< 2,0$ ergaben nahezu unporöse Pulver mit spezifischen Oberflächen von weniger als $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ab einem pH-Wert $> 2,25$ nehmen die spezifischen Oberflächen kontinuierlich, bis zu einem Wert von $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei $\text{pH} = 3,5$ zu. Innerhalb der Proben liegen jedoch sehr uneinheitliche Poren vor, wie anhand der H3-Hysteresen sowie der Porendurchmesserverteilung deutlich wird (s. **Abbildung 72**). Die sehr schmalen Porendurchmesserverteilungen bei ca. 4 nm weisen, wie in den Fällen zuvor nicht auf das Vorhandensein von einheitlichen Mesoporen hin sondern kommen aufgrund einer spontanen Verdampfung des Stickstoffs bei niedrigen Relativdrücken in Flaschenhalsporen zustande (s. Fußnote auf Seite 59/60).

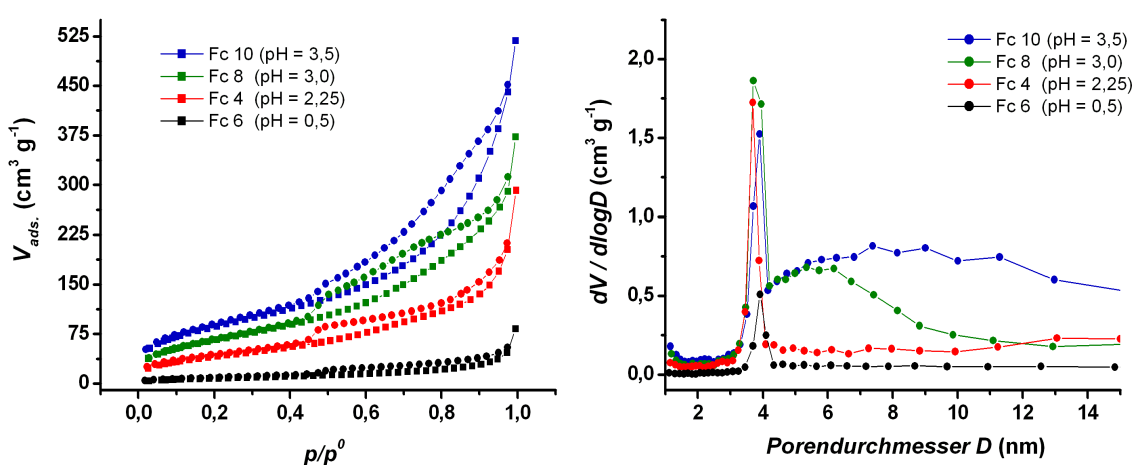


Abbildung 72: Vergleich der N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von im Säuren bei verschiedenen pH-Werten mit P123[®] als SDA hergestellten „4,4′-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterialien (links), Porendurchmesserverteilung berechnet auf Grundlage der Desorptionsäste nach BJH (rechts).

Die P-XRD-Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe lieferten keine neuen Erkenntnisse; die Diffraktogramme weisen im Prinzip dasselbe Erscheinungsbild auf wie diejenigen der Proben, die im Basischen synthetisiert wurden. Sie zeigen weder Anzeichen für das Vorliegen einer mesoskopischen Ordnung noch sind im Weitwinkelbereich Reflexe zu erkennen, die auf eine molekulare Ordnung schließen lassen. Exemplarisch ist das Diffraktogramm der Probe Fc 4 in **Abbildung 73** gezeigt.

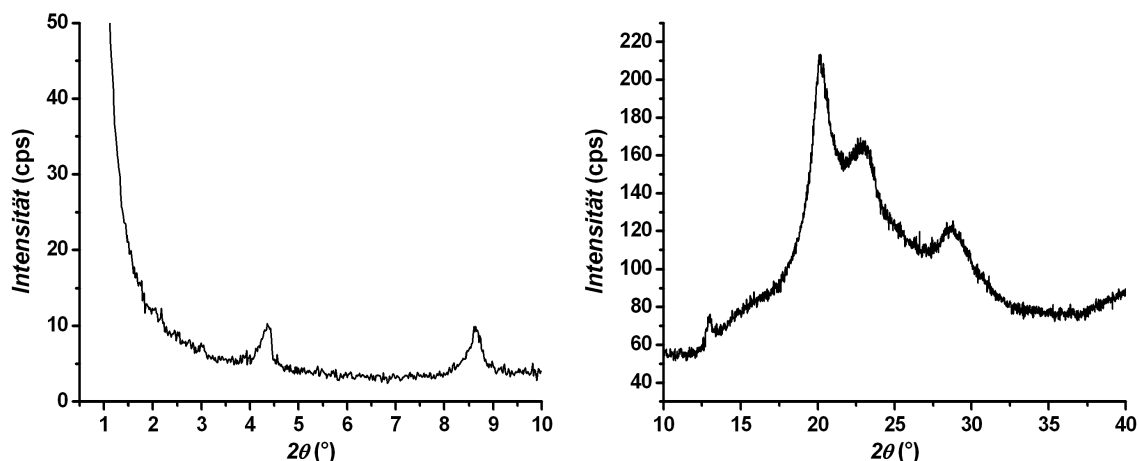


Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe Fc 4; links: Winkelbereich 0,5 bis 10 ° 2θ ; rechts: Winkelbereich 10 bis 40 ° 2θ .

Synthesen im Sauren und Basischen ohne SDA

Die Gegenwart der SDAs führte bei allen Versuchsreihen weder zu mesoskopisch noch zu molekular geordneten Systemen. In diesem Stadium der Untersuchungen ist die Frage, wie sich diese beiden Ordnungsphänomene zueinander verhalten, nicht eindeutig zu beantworten. Es ist jedoch möglich, dass die Anwesenheit der Tenside die Bildung von geordneten Amid-Wasserstoffbrückennetzwerken unterbunden hat bzw. der Bereich des Phasendiagramms, in dem eine mesoskalige Ordnung erzeugt werden könnte, nicht aufgefunden wurde und sich so simultan die Triebkraft zur Bildung molekular-geordneter Netzwerke nicht in gewünschter Weise entfalten konnte. Da in allen Synthesen zuvor jedoch Feststoffe erhalten wurden und damit die Kondensationsfähigkeit der Vorläuferverbindung außer Frage steht, sollte nun überprüft werden, inwieweit ein geordnetes Amidnetzwerk mit diesem Precursor ohne Strukturdirektor realisiert werden kann.

Dazu wurde je eine Synthese im sauren bzw. basischen Milieu durchgeführt (Syntheseparameter s. **Tabelle 25**). Die Reagenzien wurden zunächst für 48 Stunden bei 55 °C gerührt (nach 24 Stunden konnte noch keine Trübung der Reaktionsmischung festgestellt werden, die für gewöhnlich eine einsetzende Kondensationsreaktion anzeigt) und dann für 24 Stunden bei 95 °C hydrothermal behandelt.

Tabelle 25: Zusammenstellung der eingestellten molaren Verhältnisse der Reagenzien bei der Synthese von „4,4′-Divinyldiphenylamid“-verbrückten Hybridmaterialien ohne SDA.

Probenbez.	BTEVPA	Säure/Base	Wasser	pH-Wert
F 1	1	0,23 [HCl]	1156	2,0
F 2	1	2,24 [NaOH]	1225	13,0

In beiden Fällen wurden weiße Pulver erhalten, die mittels P-XRD charakterisiert wurden (Daten nicht gezeigt); sie erwiesen sich jedoch beide als röntgenamorph. Die Diffraktogramme der Proben die im Sauren bzw. Basischen hergestellt wurden a) ähneln einander sehr stark und haben b) im Wesentlichen dieselbe Charakteristik wie die der Proben, die mit SDA synthetisiert wurden.

Fazit

Trotz erheblichen präparativen Aufwandes ist es nicht gelungen, ein PMO auf BTEVPA-Basis zu synthetisieren. Ebenso wurde das Ziel, über den Einbau von H-Brückenakzeptor- und -donatorstellen innerhalb der organischen Brücke ein Strukturmotiv zu erzeugen, das sich in einer molekularen Ordnung widerspiegelt, nicht erreicht.

Äußerst bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich die Diffraktogramme nahezu invariant gegenüber sämtlichen Syntheseparametern verhalten. Insbesondere scheint es kaum einen Unterschied auszumachen, ob die Synthesen in Gegenwart von SDAs oder ohne deren Zusatz durchgeführt werden; dies könnte – im Fall der Synthesen mit SDA – ein Anzeichen für eine stattfindende Phasenseparation sein. Warum bei den Synthesen ohne SDA kein geordnetes H-Brücken-Netzwerk erhalten wird, ist unklar, jedoch wäre eine mögliche Erklärung, dass die Vernetzung bzw. Kondensation der Precursoren zu einem Silica-Teilstrukturmotiv führt (ungeordnete Si-O-Si-O...-Teilschichten), welches sich nicht gleichzeitig mit der Ausbildung der Amid-Wasserstoffbrückenbindungen verträgt, schlicht aus quasi-geometrischen Gründen.

5.5. Diskussion übergreifender Aspekte

Von der Doppelrolle bis-silylierter Vorläuferverbindungen als Gerüstbausteine und Quelladditive

Im Verlauf dieser Arbeit fällt eines auf: Es lassen sich sowohl Benzol- wie auch 1,4-Divinylbenzol-verbrückte periodisch mesoporöse Hybridmaterialien herstellen, jedoch gelang es mit allen weiteren aromatischen Vorläuferverbindungen nicht, ein geordnetes Porennetzwerk zu erzeugen obwohl diese Systeme grundsätzlich betrachtet sehr ähnliche strukturelle Merkmale (ungesättigte/aromatische Kohlenwasserstoffe, stäbchenförmig, unpolar, symmetrisches Substitutionsmuster) besitzen wie jene, bei denen die Darstellung von PMOs erfolgreich war. Darüber hinaus weisen insbesondere das Stilben- und das Azobenzolderivat eine vergleichbare Rigidität entlang der durch die beiden Si-Atome definierten Molekülachse auf, da all diese Systeme nur über eine geringe Anzahl an Konformationsfreiheitsgraden verfügen. Dies wirft die Frage auf, warum die SDA-vermittelte Präparation der entsprechenden PMOs sowohl unter Verwendung von nicht-ionischen Tensiden im Säuren, als auch im Basischen unter Einsatz von ionischen Tensiden erfolglos blieb. Es ist dabei natürlich nicht auszuschließen, dass schlichtweg die molaren Verhältnisse der eingesetzten Komponenten, die zum Aufbau einer flüssig-kristallinen Phase notwendig sind (siehe entsprechende Bemerkung über „das Abrastern des Phasendiagramms“ im Vorwort), trotz der Variation der verschiedensten Parameter nicht ermittelt werden konnten.

Trotz der potentiellen Möglichkeit des Verfehlens der korrekten Einstellungen der Syntheseparameter ist es gerechtfertigt und angemessen, über andere mögliche Ursachen für das geschilderte Scheitern nachzudenken. Betrachtet man die Gesamtheit der verwendeten aromatischen Precursoren hinsichtlich ihrer Eigenschaften, die eine Einteilung erlauben würde in a) ein geordnetes Porensystems konnte aufgebaut werden oder b) die Erzeugung eines mesostrukturierten Hybridmaterials misslang, fällt spontan und offensichtlich die Länge der eingesetzten organischen Brücken auf. Es ist allerdings aus folgenden Gründen eher unwahrscheinlich, dass die Unterschiede in der Länge des Systems über Gelingen oder Scheitern beim Aufbau strukturierter Hybridmaterialien entscheiden. Anhand von hochaufgelösten TEM-Aufnahmen konnte bei PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden festgestellt werden, dass sich die Gerüstmoleküle ihrer

Länge nach parallel zur Porenachse anordnen.^[44] Somit sollten sich auch attraktive Wechselwirkungen zwischen den kondensierbaren Si-haltigen Gruppen des Precursors und der Micellenoberfläche ausbilden können, ohne dass es dabei zu Krümmungen um die Micelle kommen muss (die wegen der erwähnten Rigidität unwahrscheinlich sind). Außerdem konnten sogar deutlich voluminösere Precursoren, z.B. solche, die eine dendrimerartige Struktur aufweisen, erfolgreich zu PMOs umgesetzt werden. Diese Gründe legen den Schluss nahe, dass hier nicht die eigentliche Länge des Precursors für das Misslingen verantwortlich war sondern vielmehr ein weiterer Parameter, welcher sich bei nahezu gleich bleibendem chemischen Gerüst mit der Ausdehnung ändert, nämlich die Polarität, die mit ausgedehnterem Kohlenwasserstoff-Gerüst abnimmt. Mit abnehmender Polarität der Precursormoleküle steigt das Bestreben derselben in den ebenfalls unpolaren Kern der durch die langkettigen Tenside gebildeten Micellen einzudringen. Dabei kommt es zu einer Volumenzunahme der Micelle. Agentien, die in dieser Weise wirken, werden als Quelladditive bezeichnet (engl.: *swelling agents*). Das am häufigsten für eine gewollte Porendurchmesserergrößerung verwendete Quelladditiv ist das 1,3,5-Trimethylbenzol („Mesitylen“). Es könnte hier also der Fall vorliegen, dass die Precursoren sowohl als kondensierbares Gerüstmaterial als auch als Quelladditiv für die micellaren Stäbchen fungieren, in die sie durch Diffusionsvorgänge hineingelangen. Es liegt dabei vermutlich ein dynamisches Verteilungsgleichgewicht vor. Die durch die Löseprozesse zunächst verursachte Zunahme an Precursormolekülen innerhalb der wässrigen Phase könnte somit soweit herabgesetzt werden, dass die erforderliche Konzentration an kondensierbarem Material, die zur Ausbildung einer LC-Phase notwendig ist, nicht erreicht wird. Dies könnte zwar prinzipiell durch eine erhöhte Einwaage kompensiert werden, jedoch ist hier zu bedenken, dass stets relativ nahe an der Löslichkeitsgrenze gearbeitet wird und eine Steigerung nicht so ohne weiteres möglich ist.

Um diese Hypothese zu untersuchen, bedarf es einer quantifizierbaren Polaritätsgröße, die es erlaubt, das Quellvermögen der beteiligten Substanzen wenigstens grob abzuschätzen. Ein verbreiteter Parameter dafür ist der so genannte Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, der als $\log K_{ow}$ -Wert angegeben wird und wie folgt definiert ist:

$$\log K_{ow} = \log \frac{c_o}{c_w};$$

mit c_O = Konzentration eines Stoffes in der octanolreichen Phase und c_W = Konzentration eines in der wasserreichen Phase. Die entsprechenden $\log K_{OW}$ -Werte der in dieser Arbeit verwendeten Precursoren wie auch der eingesetzten Tenside CTAB und OTAC wurden mit dem im Internet frei verfügbaren, auf neuronalen Netzwerken beruhenden Programm ALOGPS2.1^[151] berechnet. Zu Vergleichszwecken wurden nicht nur die Triethoxysilylsubstituierten Precursoren berechnet sondern auch die entsprechenden Silanolformen sowie die reinen Kohlenwasserstoff-Grundkörper. Alle Werte sind in der nachstehenden **Tabelle 26** zusammengefasst.

Tabelle 26: Zusammenstellung der $\log K_{OW}$ -Werte, der in dieser Arbeit verwendeten bis-silylierten Precursoren (Abkürzungen mit -Si(OEt)₃), der hydrolysierten Precursorspezies (Abkürzung mit -Si-OH), bzw. der reinen Kohlenwasserstoff-Grundkörper; sowie die $\log K_{OW}$ -Werte zweier ionischer Tenside und zweier organischer Lösungsmittel. Bezeichnungen: Benzol- für BTEB-basierend; DVB- für BTEVB-basierend; DVS- für BTEVS-basierend; DVPA- für BTEVPA-basierend; DVAB- für BTEVAB-basierend)

Name	$\log K_{OW}$
Benzol	2,03
Benzol-SiOH	-0,31
Benzol-Si(OEt) ₃	5,44
DVB	3,58
DVB-Si-OH	0,47
DVB-Si(OEt) ₃	6,17
DVS	5,41
DVS-Si-OH	2,84
DVS-Si(OEt) ₃	7,51
DVPA	3,81
DVPA-Si-OH	1,62
DVPA-Si(OEt) ₃	6,71
DVAB	4,94
DVAB-Si-OH	2,47
DVAB-Si(OEt) ₃	7,20
CTAB	3,50
OTAC	3,89
Mesitylen	3,69
<i>n</i> -Butanol	0,84

Betrachtet man die Werte in ihrer Gesamtheit und vergleicht beispielsweise die Werte für die Silanolformen untereinander sowie mit denen der Tenside, so fällt auf, dass die Differenz von Benzol- und DVB-SiOH zu CTAB/OTAC viel größer ist als diejenige bei allen anderen Systemen. So ist z.B. die Differenz der Polarität von OTAC und DVS-SiOH mit $1,05 \log K_{OW}$ -Einheiten deutlich geringer als für den Fall OTAC/Benzol-SiOH mit einem Wert von 4,20 Einheiten, was bedeutet, dass die Konzentration des DVS-SiOH in der octanolreichen Phase 1000 mal größer ist als die des Benzol-SiOH. Gemäß des Grundsatzes „Gleiches löst sich in Gleichem“ lösen sich somit die deutlich unpolaren Precursoren besser in den Micellen und führen damit vermutlich zu dem oben beschriebenen Quelleffekt, welcher die Ausbildung einer LC-Phase und letztendlich die Bildung eines PMOs unterbindet. Die Zahlenwerte machen außerdem deutlich, warum Mesitylen so häufig als Quelladditiv verwendet wird. Es sei allerdings angemerkt, dass die angegebenen Zahlenwerte nur eingeschränkt auf das hier vorliegende Problem angewendet werden dürfen, da die zugrunde liegenden K_{OW} -Wert-Berechnungen nur für das reine Wasser/Octanol-Gemisch gelten, nicht aber für ionische, nicht neutrale PMO-Reaktionsmischungen, bei denen protonierte oder deprotonierte Silicaspezies vorliegen. Vermutlich sind daher nicht die absoluten Zahlenwerte ausschlaggebend. Festzustellen bleibt dennoch, dass die Synthese von strukturierten Hybridmaterialien mit allen Precursoren, die größere Werte als das DVB aufweisen, und zwar unabhängig von der jeweiligen Form (reines Kohlenwasserstoff-Gerüst, Si-OH oder Si(OEt)₃), erfolglos blieben. Man kann daher eine Grenzwert-Hypothese aufstellen, nach der es nicht möglich sein wird, Precursoren in mesostrukturierte Hybridmaterialien zu überführen, die höhere K_{OW} -Werte aufweisen als das DVB.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Trocknen von Lösungsmitteln

Alle Synthesen, bei denen die Edukte und/oder die Produkte hydrolyseempfindliche Gruppen beinhalten, wurden mit trockenen bzw. absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Trocknung erfolgte nach Standard-Trocknungsprozeduren für die jeweiligen Lösungsmittel. Bei der Trocknung wurden alle eingesetzten Glasgeräte zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt, um letzte Reste von Feuchtigkeit zu entfernen. Die absolutierten Lösungsmittel wurden in Schutzgaskolben unter Argon aufbewahrt.

AAV 1: Synthese der Hybridmaterialien im Basischen mit ionischen Tensiden

In ein 50 ml Schraubdeckelglas wurde die entsprechende Menge an zuvor gemörsertem Natriumhydroxid eingewogen. Hierzu wurde dann die jeweilige Menge an entmineralisiertem Wasser gegeben und das Salz vollständig gelöst. Zu dieser alkalischen Lösung wurde daraufhin das ionische Tensid gegeben und unter Rühren leicht erwärmt (ca. 50 – 60 °C) bis sich der Strukturdirektor vollständig gelöst hatte. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt war wurde die Vorläuferverbindung mittels Eppendorffpipette unter starkem Rühren zugesetzt. In den Fällen, in denen feste Precursoren eingesetzt wurden, wurde die Tensidlösung zu den zuvor in einem Schraubdeckelgefäß abgewogenen Vorläuferverbindungen gegeben.

Anschließend wurde das Gemisch aus Tensidlösung und Vorläuferverbindung in den verschlossenen Gefäßen für 24 Stunden bei RT gerührt und anschließend in einen Teflonautoklav überführt. Die hydrothermale Behandlung wurde dann für 24 Stunden bei 95 °C unter statischen Bedingungen durchgeführt.

Nachdem die Autoklaven auf RT abgekühlt waren, wurde das darin enthaltene Gemisch filtriert und der zurückgebliebene Feststoff mit ca. 200 ml entmineralisiertem Wasser gewaschen und für mindestens 24 Stunden bei RT an Luft getrocknet. Das Tensid wurde daraufhin mittels Soxhlet-Extraktion mit einer Lösung aus 97 ml Ethanol und 3 ml HCl (konz.) entfernt und anschließend der Feststoff bei RT an Luft für ca. 24 Stunden getrocknet.

AAV 2: Synthese der Hybridmaterialien im Säuren mit nicht-ionischen Tensiden

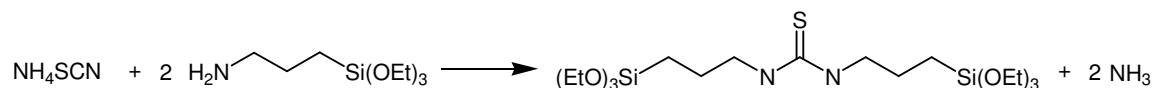
In ein 50 ml Schraubdeckelglas wurde die benötigte Menge an Salzsäure mittels Eppendorf-Pipette vorgelegt. Es wurde je nach pH-Wert entweder eine 0,1 M HCl-Lösung oder eine konzentrierte HCl-Lösung (32 %-ig) verwendet. Hierzu wurde dann die jeweilige Menge an entmineralisiertem Wasser gegeben, um den pH-Wert einzustellen. Anschließend wurde dann das nicht-ionische Tensid hinzu gegeben und unter starkem Rühren bei RT vollständig gelöst. Die Vorläuferverbindung wurde daraufhin mittels Eppendorffpipette unter starkem Rühren zugesetzt. In den Fällen, in denen feste Precursoren eingesetzt wurden, wurde die Tensidlösung zu den zuvor in einem Schraubdeckelgefäß abgewogenen Vorläuferverbindungen gegeben.

Anschließend wurde das Gemisch aus Tensidlösung und Vorläuferverbindung in den verschlossenen Gefäßen für 24 Stunden bei RT gerührt und anschließend in einen Teflonautoklaven überführt. Die hydrothermale Behandlung wurde dann für 24 Stunden bei 95 °C unter statischen Bedingungen durchgeführt.

Nachdem die Autoklaven auf RT abgekühlt waren, wurde das Gemisch filtriert und der zurückgebliebene Feststoff mit ca. 200 ml entmineralisiertem Wasser gewaschen und für mindestens 24 Stunden bei RT an Luft getrocknet. Das Tensid wurde daraufhin mittels Soxhlet-Extraktion mit einer Lösung aus 97 ml Ethanol und 3 ml HCl (konz.) entfernt und anschließend der Feststoff bei RT an Luft für ca. 24 Stunden getrocknet.

6.2. Versuchsdurchführungen

6.2.1. Synthese von *N,N'*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)thioharnstoff (BTEPT)^[152]

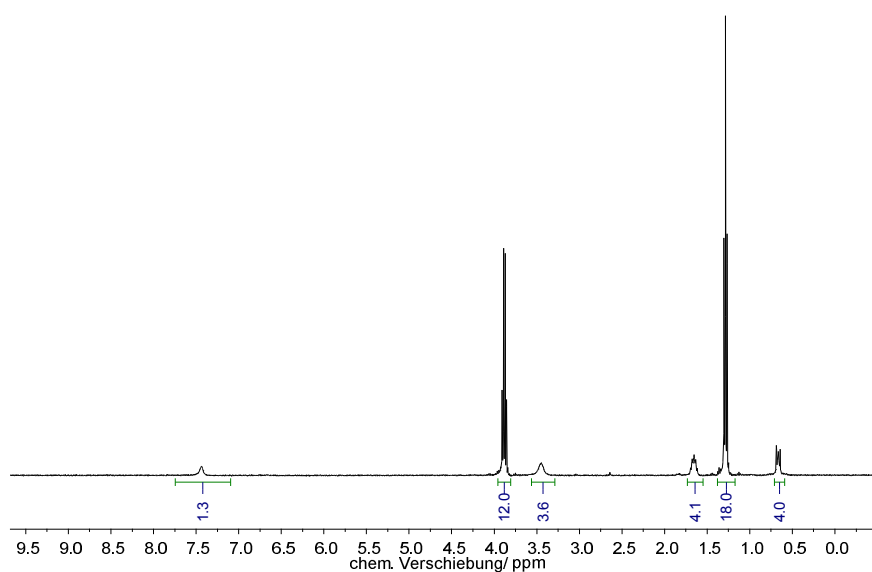


In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 40 ml (0,172 mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan zusammen mit 6,53 g (0,086 mol) Ammoniumthiocyanat eingewogen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 130 °C im Ölbad erwärmt und für ca. 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Gasentwicklung merklich nachließ, wurde die Temperatur auf 170 °C gesteigert und bei dieser Temperatur für weitere 5 Stunden gerührt. Das Gemisch wurde danach im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion, die überwiegend Edukt sowie Nebenprodukte enthält, wurde bei einer Temperatur von ca. 77 °C abgetrennt. Bei einer Temperatur von ca. 115 °C wurde dann das gewünschte Produkt als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

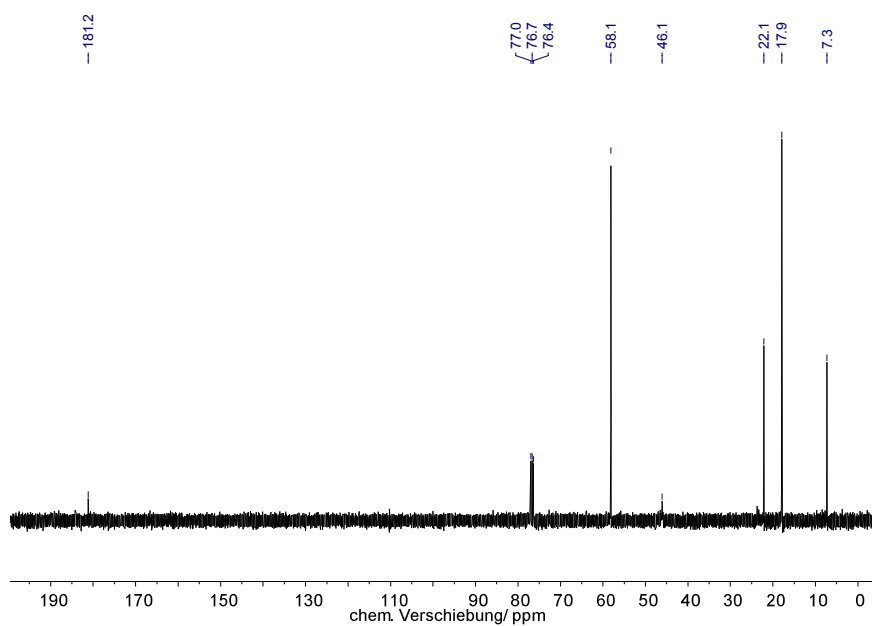
Ausbeute: 32,3 g (0,067 mol) entspricht einer Ausbeute von 78 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ¹H-, ¹³C {¹H}-NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 40 mg der schwach gelben Flüssigkeit in CDCl₃ (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als Film der Reinsubstanz vermessen.

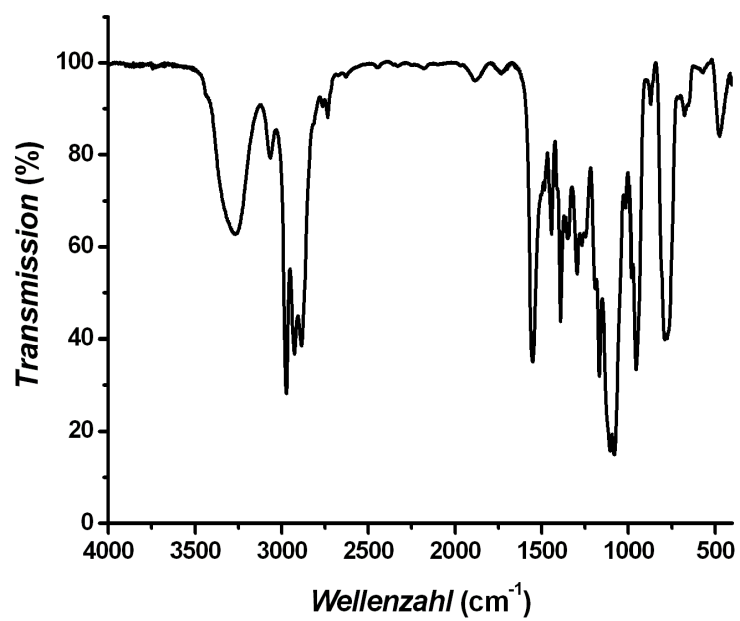
^1H -NMR:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 0,66$ (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); $1,28$ (*t*, 18 H, $J = 7,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $1,66$ (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); $3,45$ (*m*, 3 H, $\text{CH}_2\text{-NH}$); $3,87$ (*q*, 12 H, $J = 7,0$ Hz, O-CH_2); $7,44$ (*s*, 1 H, NH)

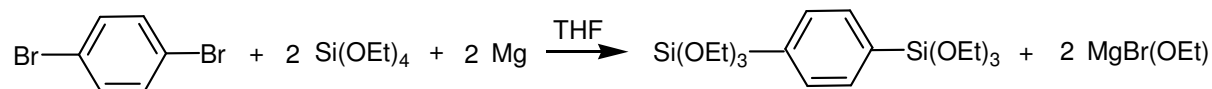
 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR:

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 7,3$ ($\text{CH}_2\text{-Si}$); $17,9$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $22,1$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); $46,1$ ($\text{CH}_2\text{-NH}$); $58,1$ (O-CH_2); $181,2$ (NH-C=S)

FT-IR:



FT-IR (Film, cm^{-1}): 3265, 2979, 2923, 2885, 1552, 1390, 1166, 1104, 1079, 956, 793,
777

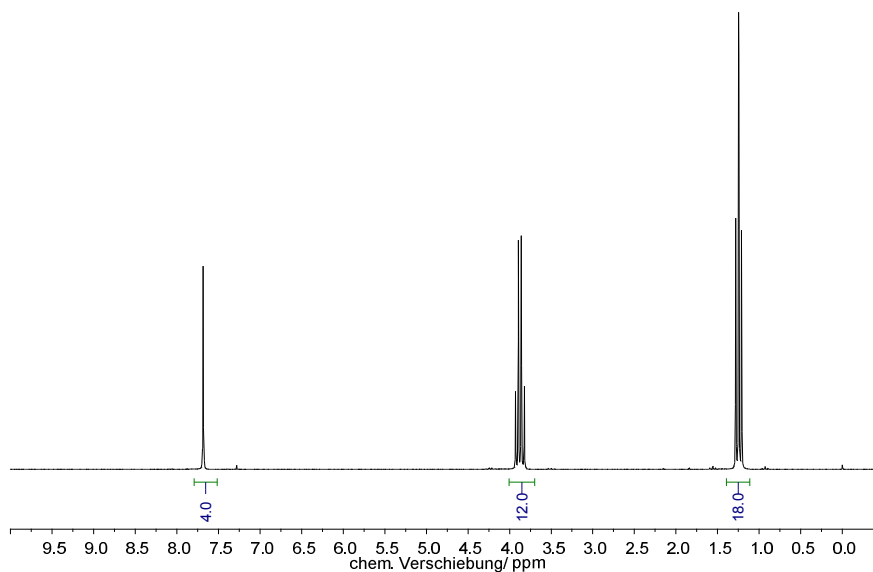
6.2.2. Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB)

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, 100 ml Tropftrichter und Vakuumaufsatz wurden 200 ml THF zusammen mit 300 ml (1,35 mol) TEOS sowie 10 g (0,41 mol) Magnesiumspänen vermengt. Die Mischung wurde bis zum Sieden erhitzt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung aus 32,0 g (0,135 mol) 1,4-Dibrombenzol in ca. 100 ml THF versetzt. Während des Zutropfens veränderte sich die Farbe der Mischung von farblos zu grün-braun. Nachdem die Lösung zugetropft war, wurde das Reaktionsgemisch noch für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt und danach auf RT abgekühlt. Anschließend wurden 250 ml Hexan zugesetzt und die schwach gelbe Lösung von dem weiß-grauen Feststoff abgetrennt. Das Filtrat wurde dann unter vermindertem Druck und leichtem Erwärmen eingeeengt bis kein TEOS mehr vorhanden war. Die zurückgebliebene gelbe Flüssigkeit wurde dann im Ölpumpenvakuum bei einer Temperatur von 130 °C fraktioniert destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

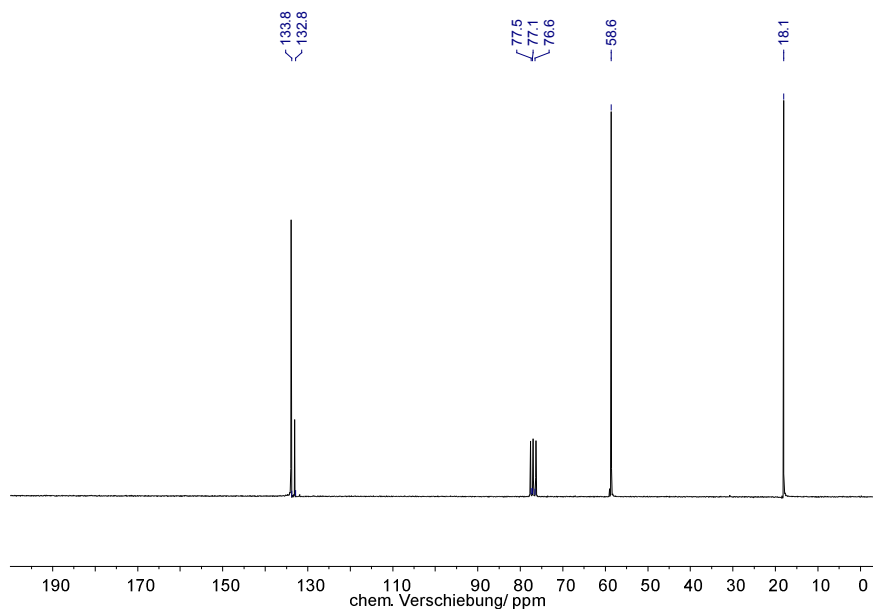
Ausbeute: 34,2 g (0,085 mol) entspricht einer Ausbeute von 63 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 40 mg der farblosen Flüssigkeit in CDCl_3 (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als Film der Reinsubstanz vermessen.

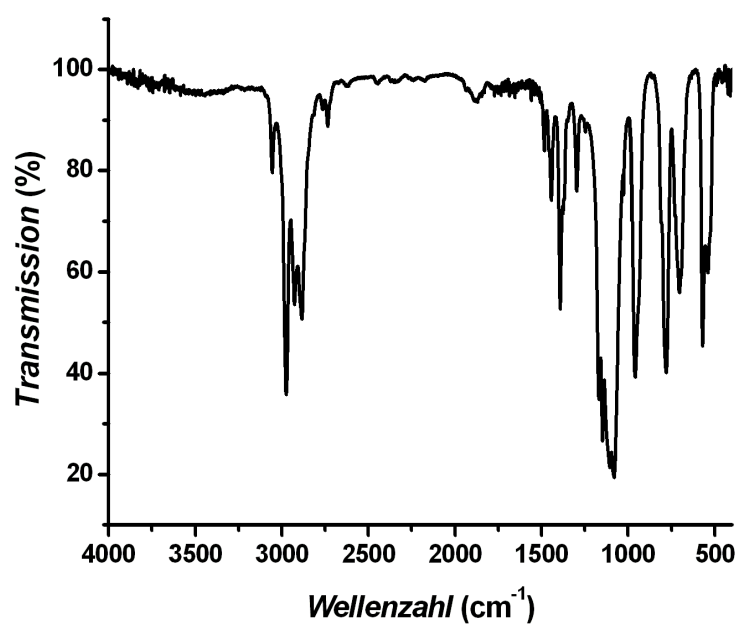
^1H -NMR:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm) = 1,25 (*t*, 18, $J = 7,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 3,89 (*q*, 12 H, $J = 7,0$ Hz, O-CH_2); 7,66 (*s*, 4 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$)

 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR:

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm) = 18,1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 58,6 (O-CH_2); 132,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-Si}$); 133,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$)

FT-IR:



FT-IR (Film, cm^{-1}): 3055, 2974, 2926, 2884, 1442, 1390, 1145, 1103, 1079, 959, 780, 704, 569

6.2.3. Synthese von 1,4-Bis((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB)

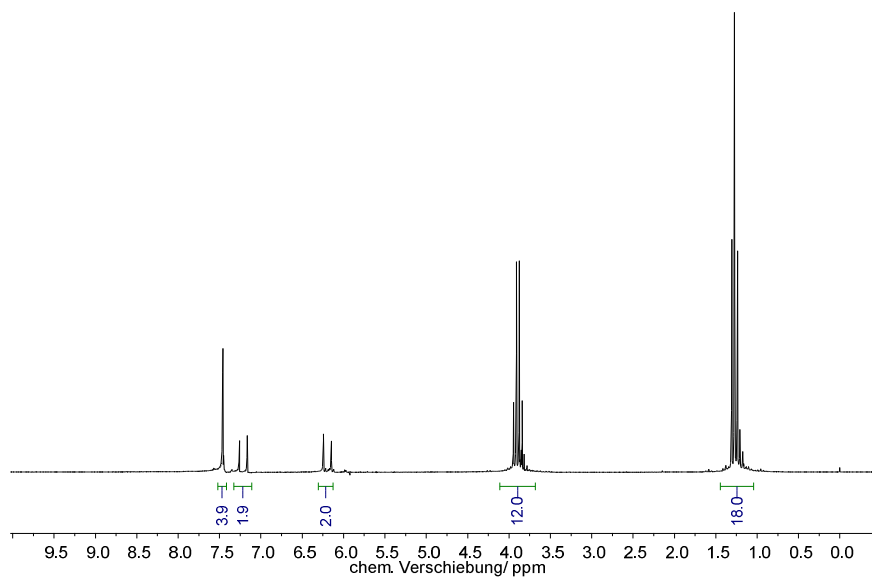


In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Vakuumaufsatz wurden 200 ml DMF zusammen mit 70 ml (0,512 mol) Triethylamin sowie 55 ml (0,263 mol) Vinyltriethoxysilan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden dann 30,12 g (0,128 mol) 1,4-Dibrombenzol gegeben und unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 400 mg ($3,5 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugefügt und die rot-braune Lösung auf 110 °C geheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionslösung für 96 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nun im Eisbad abgekühlt, um ein möglichst vollständiges Ausfallen des entstandenen Salzes zu gewährleisten. Nun wurde die Lösung unter Schutzgasatmosphäre vom Niederschlag abgetrennt und anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt bis kein Lösungsmittel mehr entwich. Es wurde eine tiefrote Flüssigkeit erhalten, die dann mittels Kugelrohrdestillation weiter aufgearbeitet wurde. Bei einer Temperatur von 150 °C im Ölpumpenvakuum wurde eine schwach gelbe Flüssigkeit erhalten, welche durch nochmaliges Destillieren das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit lieferte.

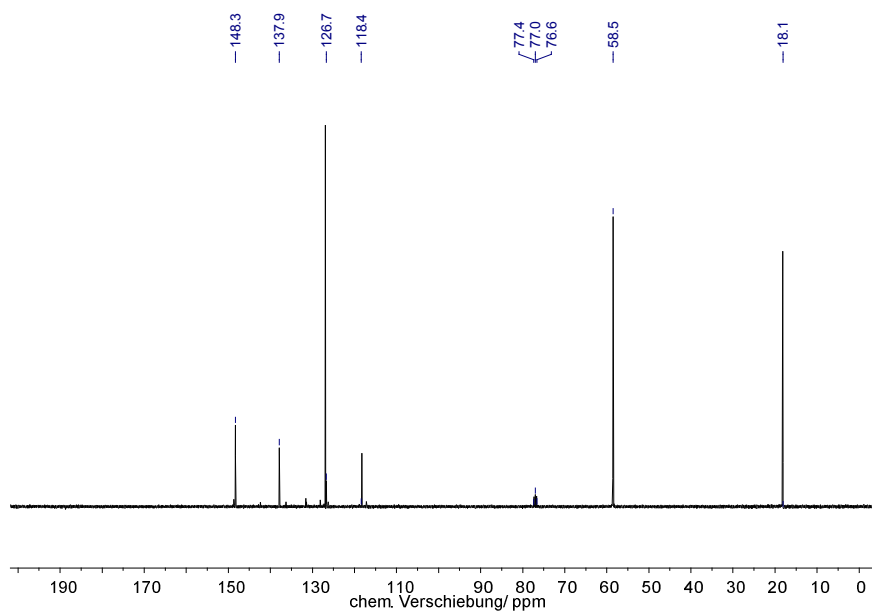
Ausbeute: 41,4 g (0,091 mol) entspricht einer Ausbeute von 71 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C { ^1H }-NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 40 mg der farblosen Flüssigkeit in CDCl_3 (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als Film der Reinsubstanz vermessen.

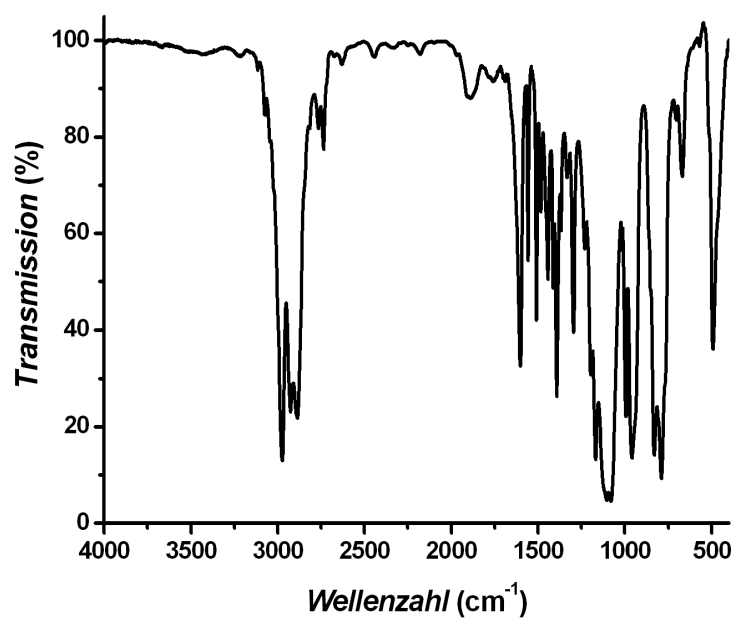
^1H -NMR:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm) = 1,27 (*t*, 18 H, $J = 7,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 3,90 (*q*, 12 H, $J = 7,0$ Hz, O-CH_2); 6,19 (*d*, 2 H, $J = 19,2$ Hz, CH-Si); 7,20 (*d*, 2H, $J = 19,2$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH}$); 7,46 (*s*, 4H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$)

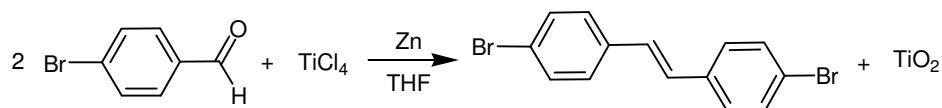
 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR:

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm) = 18,1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 58,5 (O-CH_2); 118,4 (CH-Si); 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); 137,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH}$); 148,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH}$)

FT-IR:



FT-IR (Film, cm⁻¹): 2975, 2927, 2885, 1601, 1508, 1390, 1294, 1167, 1104, 1078, 993, 961, 833, 796, 492

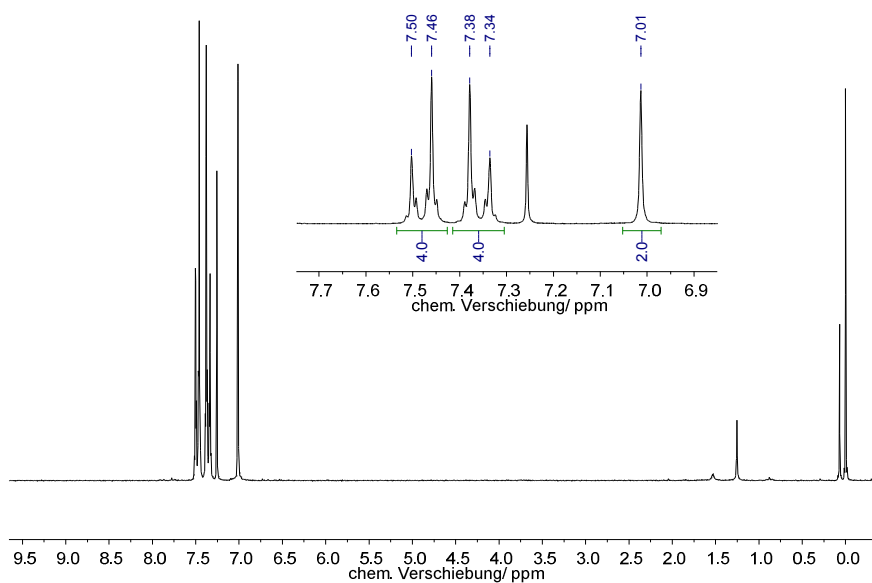
6.2.4. Synthese von 4,4'-Bis((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS)**6.2.4.1. Synthese von 4,4'-Dibromstilben^[153]**

In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, 250 ml Tropftrichter und Vakuumaufsatz wurden 65,0 g (0,994 mol) Zinkpulver in ca. 1200 ml THF vorgelegt. Die Mischung wurde im Kältebad auf ca. $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und anschließend vorsichtig innerhalb von ca. 2 Stunden mit 75 ml (0,684 mol) Titan(IV)-chlorid unter starkem Rühren versetzt. Nach dem Zutropfen wurde die Reaktionsmischung erst auf RT erwärmt und anschließend im Ölbad zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus 50,0 g (0,27 mol) *p*-Brombenzaldehyd in 250 ml THF zugetropft, wobei sich die Mischung von gelb-grün zu dunkelbraun verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde danach für ca. 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt und dann auf RT abgekühlt. Hierzu wurden anschließend ca. 2,5 l gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegeben. Daraufhin wurde die wässrige Phase portionsweise mit ca. 2 l Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung versetzt und nach dem Abtrennen über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wobei das Rohprodukt als gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde dann aus Essigsäureethylester umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt das gewünschte Produkt in Form von weißen Plättchen.

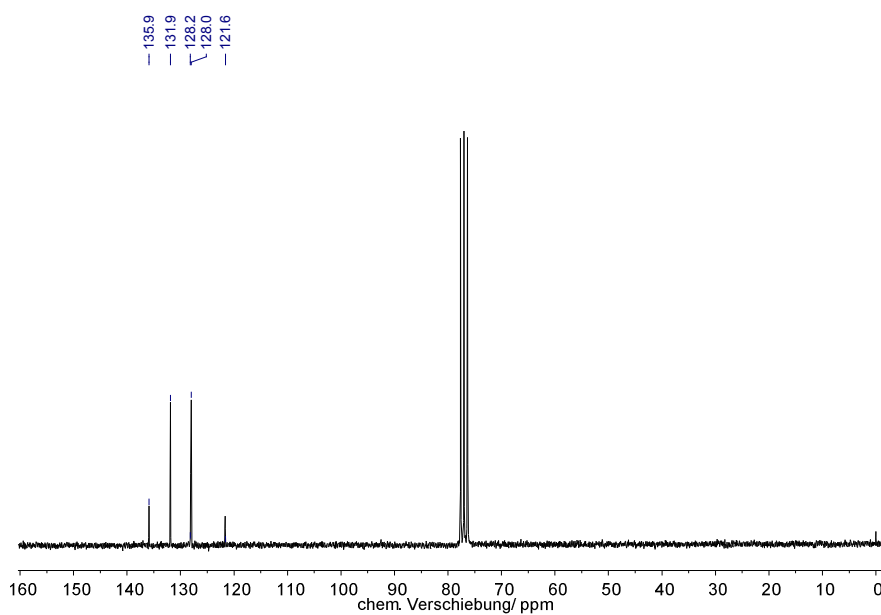
Ausbeute: 35,2 g (0,104 mol) entspricht einer Ausbeute von 77 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 20 mg des Feststoffs in CDCl_3 (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als KBr-Pressling der Reinsubstanz vermessen.

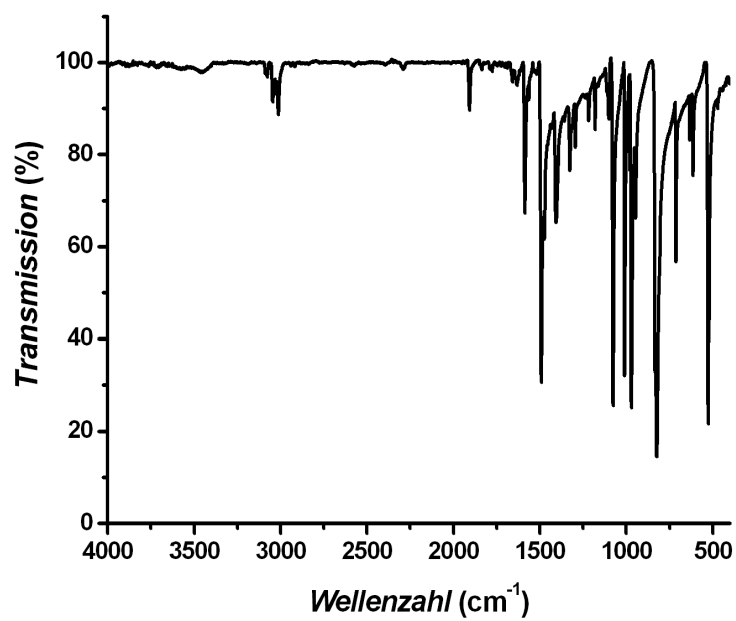
^1H -NMR:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm) = 7,01 (*s*, 2 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH}$); 7,37 (*m*, 4 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); 7,47 (*m*, 4 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$)

 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR:

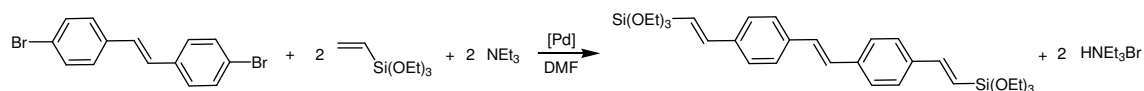
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm) = 121,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-Br}$); 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH}$); 128,2 ($\text{CH=CH-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); 131,9 ($\text{Br-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); 135,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH}$)

FT-IR:



FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1490, 1075, 1007, 971, 825, 528

6.2.4.2. Synthese von 4,4'-Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben



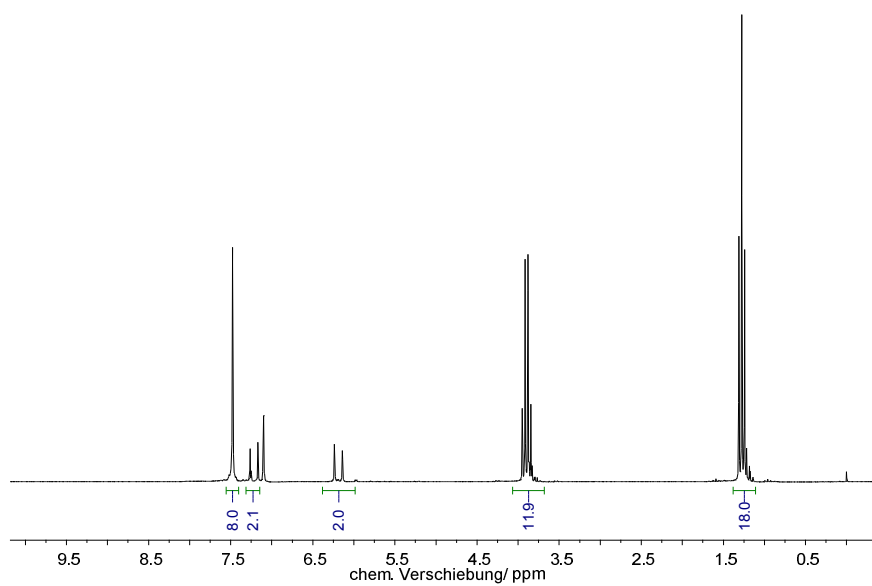
In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Vakuumaufsatz wurden 250 ml DMF mit 41 ml (0,296 mol) Triethylamin und 34 ml (0,163 mol) Vinyltriethoxysilan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden dann 20,3 g (0,06 mol) 4,4'-Dibromstilben sowie 200 mg ($1,74 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugefügt und die rot-braune Mischung auf 120 °C geheizt (erst beim Erwärmen der Mischung löste sich das Edukt vollständig auf). Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionslösung für 96 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nun im Eisbad abgekühlt, um ein möglichst vollständiges Ausfallen des entstandenen Salzes zu gewährleisten. Nun wurde die Lösung unter Schutzgas vom Niederschlag abgetrennt und anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt bis kein Lösungsmittel mehr entwich. Es wurde ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl, welches noch Reste von Triethylammoniumbromid aufwies, erhalten. Das Öl wurde dann in ca. 100 ml CCl_4 aufgenommen, nochmals filtriert und wieder eingeeengt. Der hochviskose braune Rückstand wurde dann mittels Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei ca. 220 °C destillativ gereinigt. Es wurde eine schwach gelbe Flüssigkeit erhalten, die nach einiger Zeit bei RT zu einem fast farblosen Feststoff erstarrte.

Ausbeute: 13,3 g (0,024 mol) entspricht einer Ausbeute von 55 %.

Charakterisierung der Verbindung:

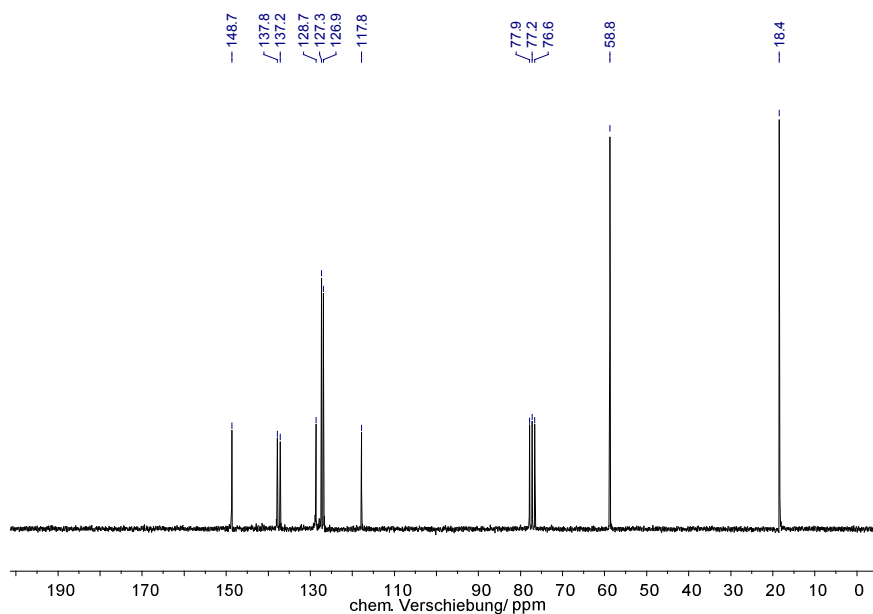
Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 30 mg des Feststoffs in CDCl_3 (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als KBr-Pressling der Reinsubstanz vermessen.

^1H -NMR:



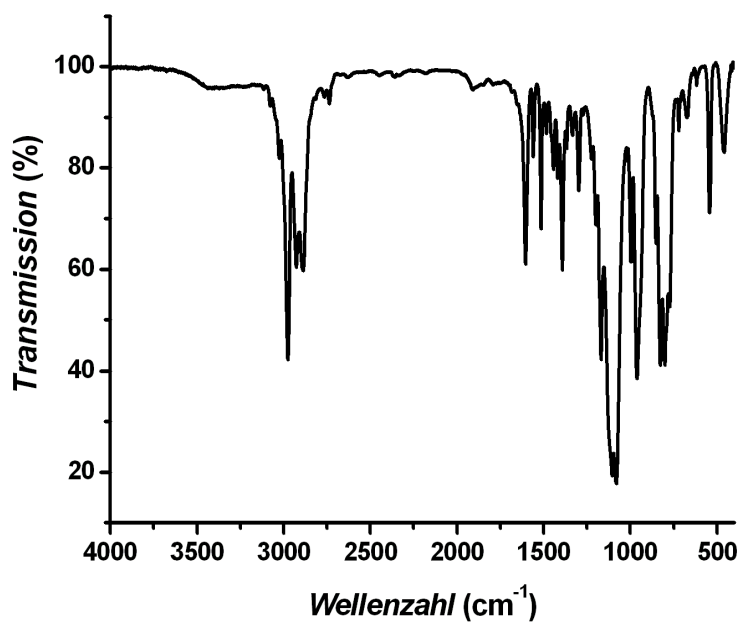
^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 1,28$ (*t*, 18 H, $J = 6,9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 3,89 (*q*, 12 H, $J = 6,9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 6,19 (*d*, 2 H, $J = 19,3$ Hz, Si-CH=CH); 7,10 (*s*, 2 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH-C}_{\text{arom.}}$); 7,22 (*d*, 2 H, $J = 19,3$ Hz, Si-CH=CH); 7,48 (*s*, 8 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$)

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR:



$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm) = 18,4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 58,8 (O-CH_2); 117,8 (Si-CH); 126,9 ($\text{H-C}_{\text{arom.}}\text{-C-CH=CH-Si}$); 127,3 ($\text{H-C}_{\text{arom.}}\text{-C-CH=CH}$); 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH-C}_{\text{arom.}}$); 137,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH-Si}$); 137,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH-Si}$); 148,7 (Si-CH=CH)

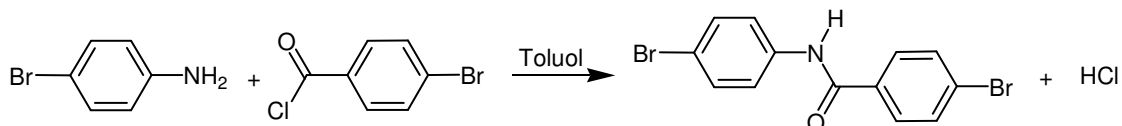
FT-IR:



FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2975, 2926, 2887, 1602, 1166, 1102, 1079, 995, 962, 827, 802

6.2.5. Synthese von 4-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-N-(4-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)benzamid (BTEVPA)

6.2.5.1. Synthese von 4-Brom-N-(4-bromphenyl)benzamid

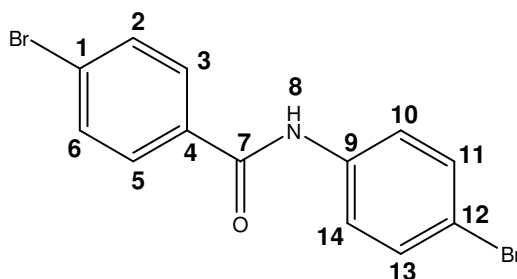


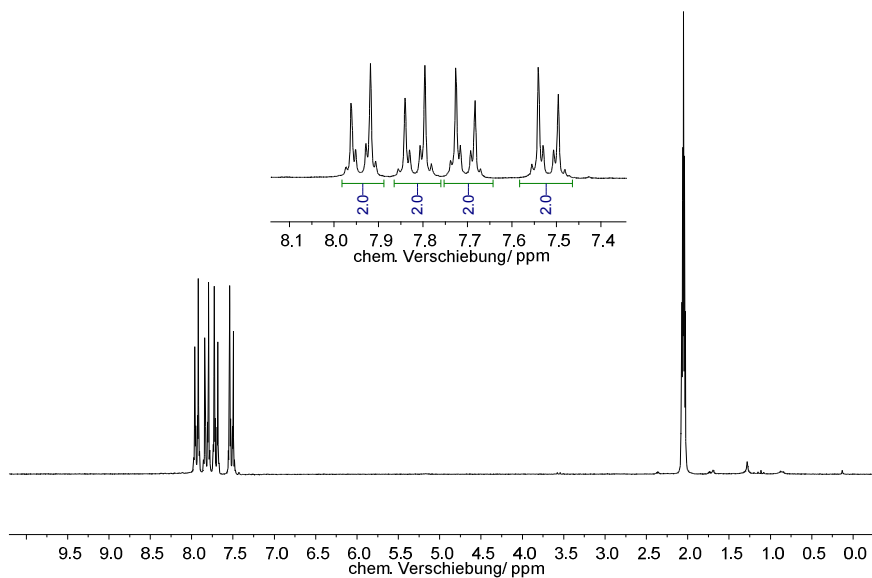
In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler (mit aufgesetztem Blasenzähler), 250 ml Tropftrichter und Vakuumaufsatz wurden 35,0 g (0,203 mol) *p*-Bromanilin in ca. 200 ml Toluol gelöst. Hierzu wurde langsam eine Lösung aus 44,5 g (0,203 mol) *p*-Brombenzoylchlorid in ca. 150 ml Toluol gegeben. Sofort nach dem Beginn des Zutropfens bildete sich ein weißer Feststoff. Nachdem die gesamte Lösung zugesetzt war, wurde noch für ca. 2 Stunden bei 65 °C im Ölbad gerührt. Anschließend wurde der weiße Feststoff abfiltriert und nach dem Trocknen aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt das gewünschte Produkt in Form von weißen Plättchen.

Ausbeute: 46,9 g (0,132 mol) entspricht einer Ausbeute von 65 %.

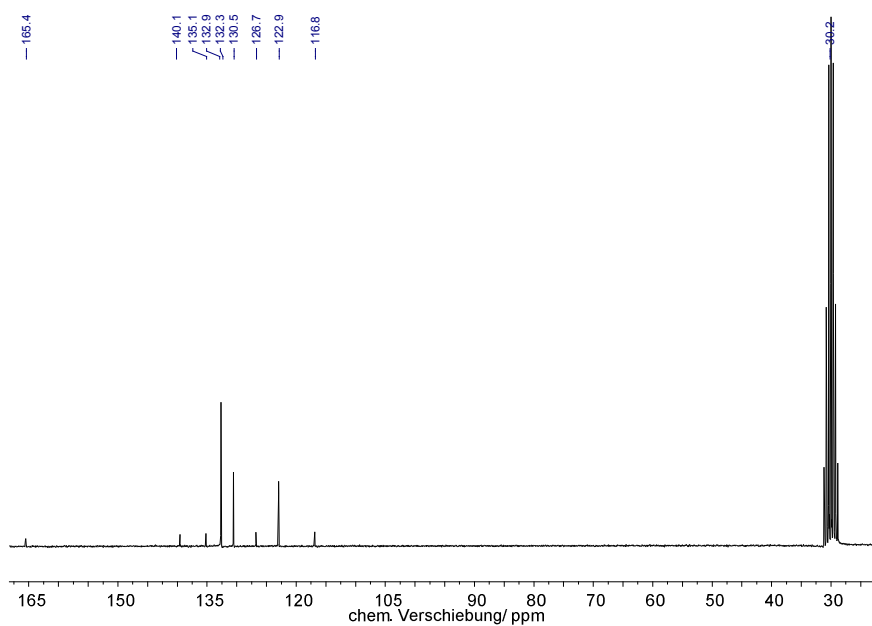
Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C { ^1H }-NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 30 mg des Feststoffs in *d*6-Aceton gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als KBr-Pressling der Reinsubstanz vermessen.



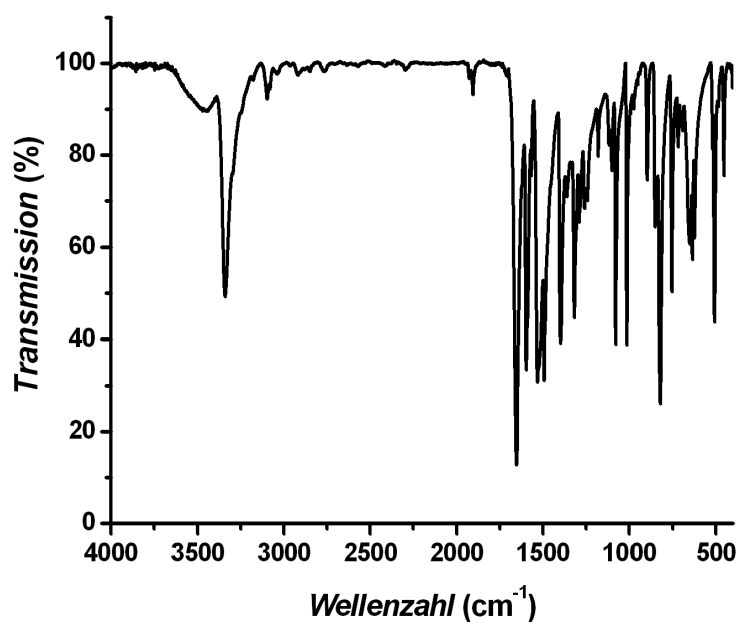
^1H -NMR:

^1H -NMR (d_6 -Aceton, 200 MHz) δ (ppm) = 7,51 (*m*, 2 H, **11,13**); 7,69 (*m*, 2 H, **10,14**); 7,81 (*m*, 2 H, **2,6**); 7,93 (*m*, 2 H, **3,5**)

 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR:

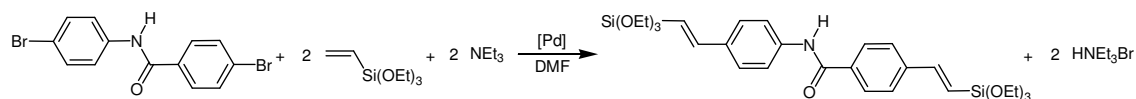
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton, 50 MHz) δ (ppm) = 116,8 (**12**); 122,9 (**14**); 126,8 (**1**); 130,5 (**5**); 132,5 (**6**); 132,9 (**13**); 135,3 (**4**); 139,4 (**9**); 165,4 (**7**)

FT-IR:



FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3340, 1652, 1595, 1530, 1492, 1396, 1317, 1078, 1012, 821, 507

6.2.5.2. Synthese von 4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-*N*-(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)benzamid (BTEVPA)

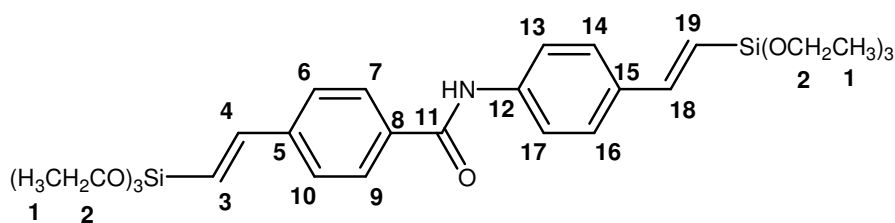


In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Vakuumaufsatz wurden 30,0 g (0,084 mol) 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)benzamid in ca. 250 ml DMF gelöst. Hierzu wurden 50,0 ml (0,237 mol) Vinyltriethoxysilan, 60,0 ml (0,433 mol) Triethylamin sowie 300 mg ($2,6 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gegeben. Anschließend wurde die rot-braune Lösung auf 115 °C erwärmt und für 96 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Beim Abkühlen auf 0 °C im Eisbad fielen farblose Nadeln (HNEt₃Br) aus, welche von der nun dunkelbraunen Lösung abgetrennt wurden. Danach wurde die Lösung unter verminderten Druck und leichtem Erwärmen so lange eingeeengt bis kein Lösungsmittel mehr entwich. Zurück blieb ein zähflüssiges braunes Öl, welches in einer 3:1 Mischung aus EE / Hexan aufgenommen und anschließend säulenchromatographisch (über Kieselgel) gereinigt wurde. Die organischen Phasen wurden anschließend vereint und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Man erhielt das gewünschte Produkt als hochviskoses dunkel-gelbes Öl.

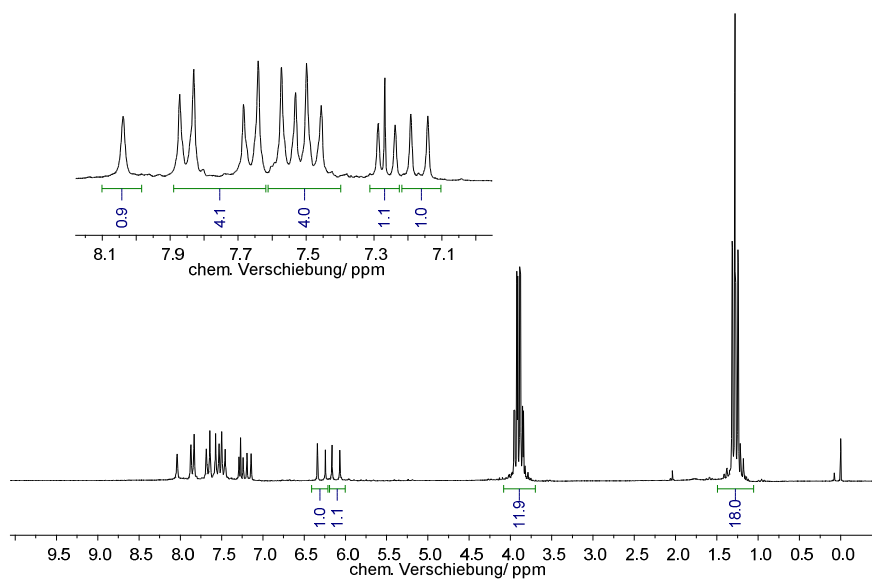
Ausbeute: 36,7 g (0,064 mol) entspricht einer Ausbeute von 76,2 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ¹H-, ¹³C {¹H}-NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 30 mg des gelben Öls in CDCl₃ (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als Film der Reinsubstanz vermessen.

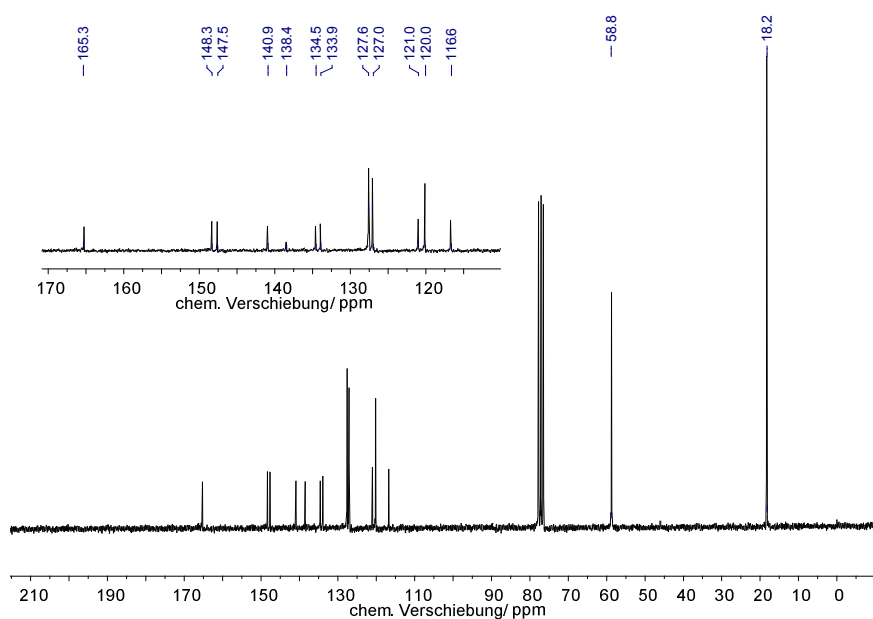


^1H -NMR:



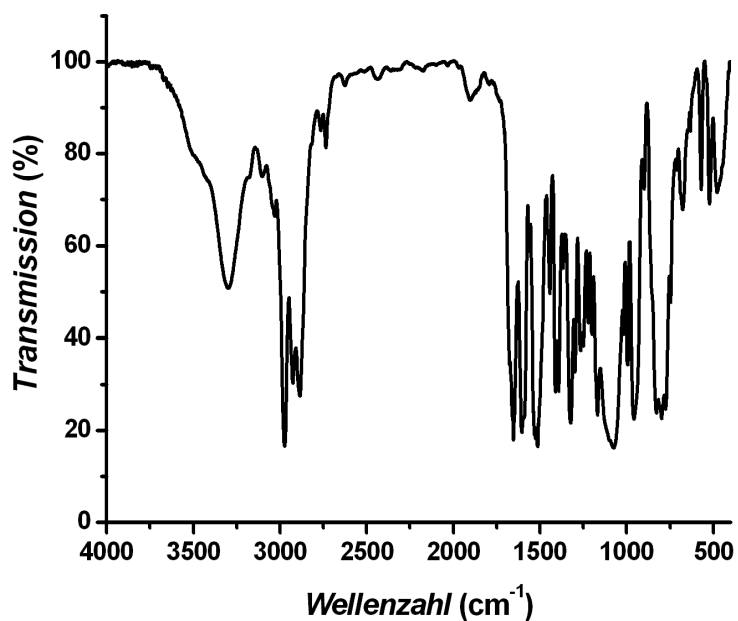
^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm) = 1,28 (*t*, 18 H, $J = 6,9$ Hz, **1**); 3,91 (*q*, 12 H, $J = 6,9$ Hz, **2**); 6,11 (*d*, 1 H, $J = 19,3$ Hz, **3**); 6,29 (*d*, 1 H, $J = 19,3$ Hz, **19**); 7,17 (*d*, 1 H, $J = 19,3$ Hz, **4**); 7,27 (*d*, 1 H, $J = 19,3$ Hz, **18**); 7,50 (*m*, 4 H, **13**, **14**, **16**, **17**); 7,76 (*m*, 4H, **6**, **7**, **9**, **10**); 8,04 (*s*, 1 H, N-H).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR:



$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm) = 18,2 (1); 58,8 (2); 116,6 (3,19); 120,0 (14,16); 121,0 (6,10); 127,0 (13,17); 127,6 (7,9); 133,9 (15); 134,5 (5); 138,4 (12); 140,9 (8); 147,5 (4); 148,3 (18); 165,3 (11)

FT-IR:

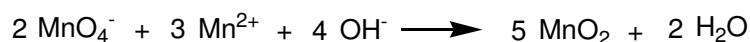


FT-IR (Film, cm^{-1}): 3301, 2973, 2925, 2885, 1652, 1602, 1511, 1409, 1390, 1321, 1296, 1263, 1248, 1166, 1072, 958, 829, 799

6.2.6. Synthese von 1,2-Bis(4-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)diazen (BTEVAB)

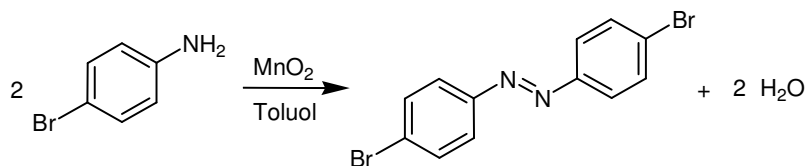
Für die oxidative Kupplung des Amins zur entsprechenden Azoverbindung benötigt man aktiviertes Mangan(IV)-oxid. Die Umsetzung konnte auch mit nicht-aktiviertem MnO_2 in Gegenwart von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt werden, jedoch lagen die Ausbeuten deutlich unter denen, die mit aktiviertem MnO_2 erreicht werden.^[154] Nachfolgend soll daher kurz die Synthese für aktiviertes Mangan(IV)-oxid beschrieben werden.^[155,156]

6.2.6.1. Synthese von aktiviertem Mangan(IV)-oxid



In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 112 g (0,71 mol) Kaliumpermanganat in ca. 800 ml Wasser gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 55 g NaOH (1,38 mol) in ca. 150 ml Wasser gegeben. Anschließend wurde die violette Lösung auf ca. 90 °C geheizt und dann tropfenweise und unter starkem Rühren eine Lösung von ca. 100 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,59 mol) in ca. 300 ml Wasser zugesetzt, wobei sich sofort ein feinverteilter brauner Niederschlag bildete. Nachdem die gesamte MnSO_4 -Lösung zugesetzt war, wurde noch für ca. 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend die Mischung auf RT abgekühlt. Das Produkt wurde danach mit einem möglichst großen Büchnertrichter von der Reaktionslösung abfiltriert und solange mit destilliertem Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagierte. Das braune Produkt wurde daraufhin in einem Becherglas bei 125 °C für ca. 24 Stunden getrocknet, anschließend gemörsert und nochmals bei 100 °C im Ölpumpenvakuum aufbewahrt, um letzte Feuchtigkeitsreste zu entfernen. Nach nochmaligem Mörsern erhielt man das Produkt als braun-schwarzes Pulver.

Ausbeute: 111 g (1,27 mol) entspricht einer Ausbeute von 98 %.

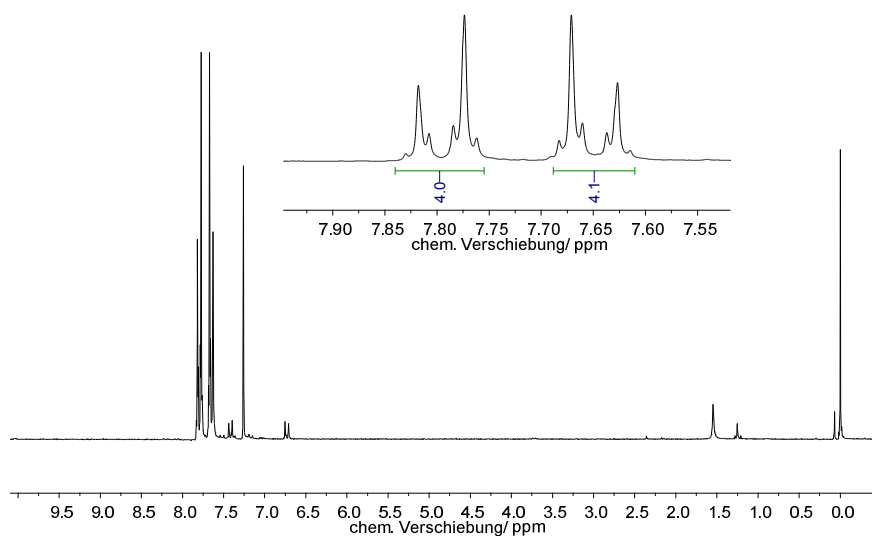
6.2.6.2. Synthese von 1,2-Bis(4-bromphenyl)diazen^[157]

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler wurden 20,0 g (0,12 mol) *p*-Bromanilin in ca. 600 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 60,0 g (0,69 mol) aktiviertes Mn(IV)-oxid gegeben und anschließend zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde für ca. 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt, wobei sich im Wasserabscheider ca. 2,0 ml Wasser abtrennten. Danach wurde die Lösung auf ca. 70 °C abgekühlt und heiß über Kieselgur filtriert. Das Kieselgur wurde dann so lange mit heißem Toluol gewaschen bis die Waschlösung nur noch schwach gelb war. Anschließend wurde das rot-braune Filtrat bis zur Trockne eingengt und der entstandene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde nochmals eingengt und der auskristallisierte Niederschlag abgetrennt. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum für ca. 8 Stunden getrocknet. Man erhielt das gewünschte Produkt in Form von tief-roten Nadeln.

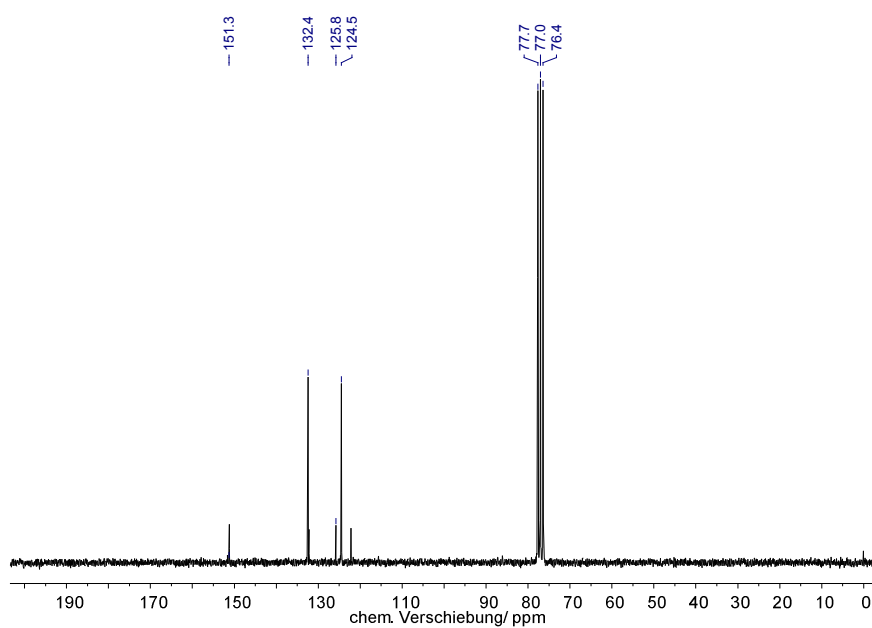
Ausbeute: 16,8 g (0,05 mol) entspricht einer Ausbeute von 82 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ¹H-, ¹³C {¹H}-NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 20 mg des Feststoffs in CDCl₃ (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als KBr-Pressling der Reinsubstanz vermessen.

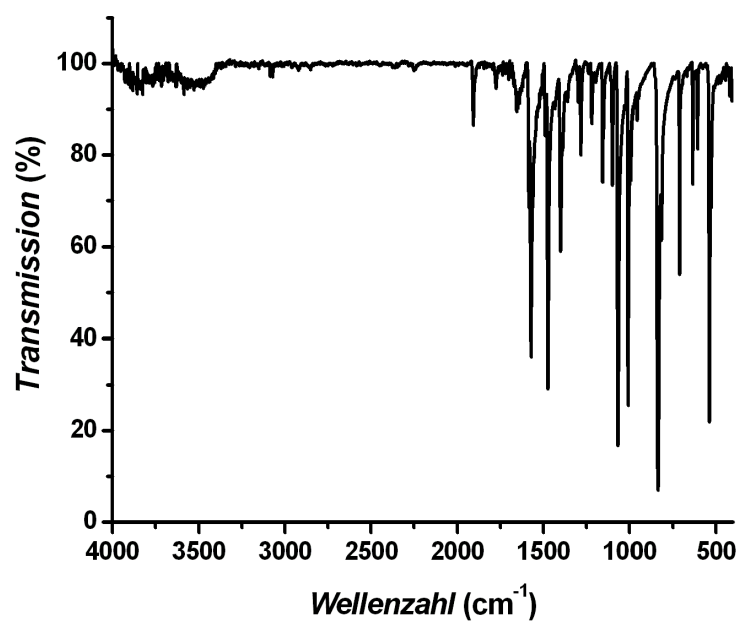
^1H -NMR:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 7,65$ (*m*, 4 H, $\text{Br-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); $7,79$ (*m*, 4 H, $\text{N-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-H}$)

 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR:

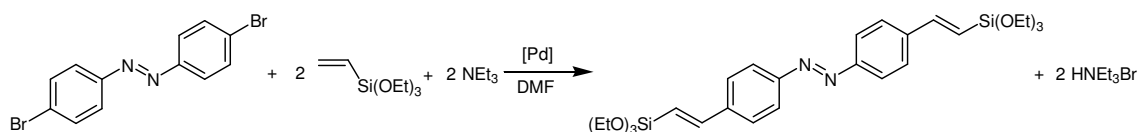
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 124,5$ ($\text{H-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-N}$); $125,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-Br}$); $132,4$ ($\text{H-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-Br}$); $151,3$ ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-N}$)

FT-IR:



FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1570, 1472, 1398, 1065, 1006, 835, 711, 537

6.2.6.3. Synthese von 1,2-Bis(4-((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)phenyl)diazen (BTEVAB)

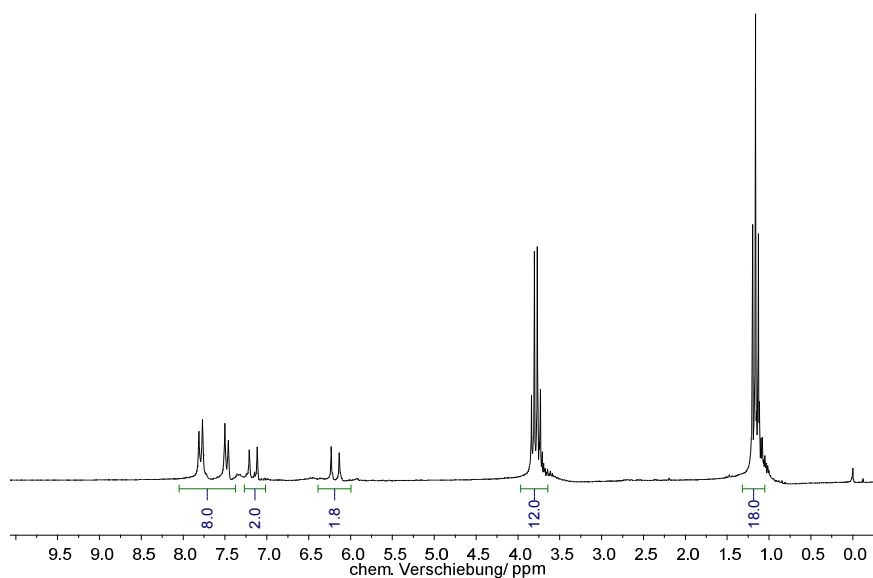


In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Vakuumaufsatz wurden 50,0 g (0,147 mol) 1,2-bis(4-bromphenyl)diazen in ca. 600 ml DMF gelöst. Hierzu wurden 100,0 ml (0,479 mol) Vinyltriethoxysilan, 100,0 ml (0,721 mol) Triethylamin sowie 500 mg ($4,3 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gegeben. Anschließend wurde die rot-braune Lösung auf 115 °C erwärmt, wobei sich das Edukt nun vollständig löste. Die Reaktionsmischung wurde für 96 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Beim Abkühlen auf 0 °C im Eisbad fielen farblose Nadeln (HNEt_3Br) aus, welche von der nun nahezu schwarzen Lösung abgetrennt wurden. Danach wurde die Lösung unter verminderten Druck und leichtem Erwärmen so lange eingengt bis kein Lösungsmittel mehr entwich. Zurück blieb ein schwarzes hochviskoses Öl, welches in Toluol aufgenommen und von dem unlöslichen Rückstand abgetrennt wurde. Nach erneutem Einengen wurde aus dem Rückstand durch eine Soxhlet-Extraktion mit *n*-Hexan und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels ein rotes zähflüssiges Öl erhalten.

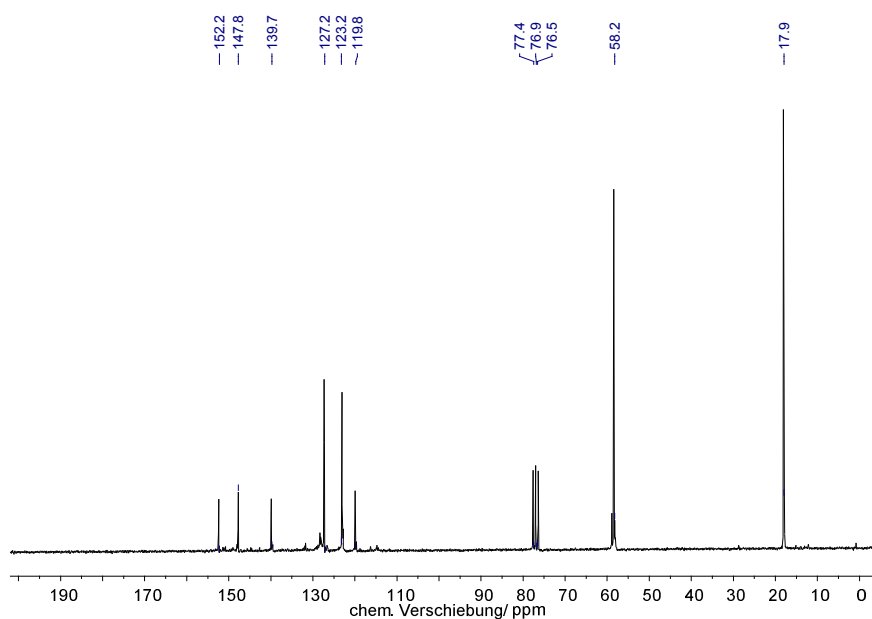
Ausbeute: 51,3 g (0,092 mol) entspricht einer Ausbeute von 62,6 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C { ^1H }-NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 20 mg des roten Öls in CDCl_3 (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als Film der Reinsubstanz vermessen.

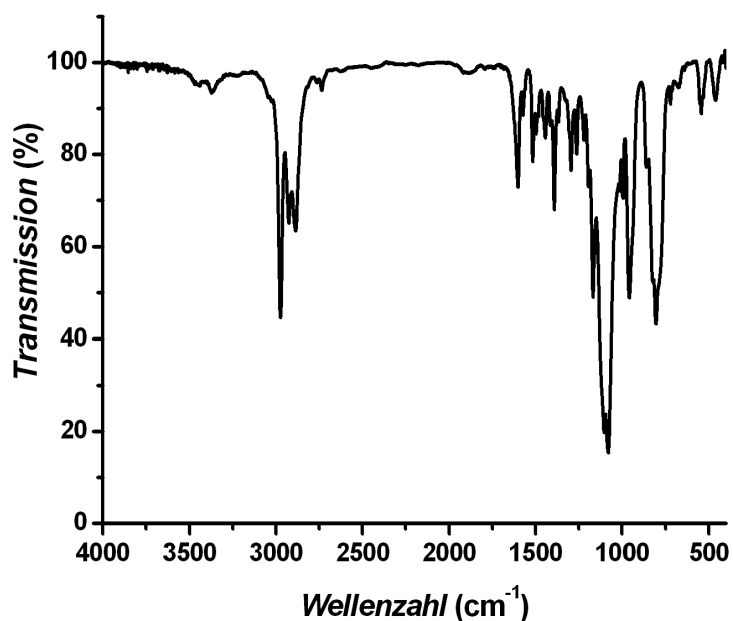
¹H-NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm) = 1,16 (*t*, 18 H, $J = 7,0$ Hz, CH₂-CH₃); 3,79 (*q*, 12 H, $J = 7,0$ Hz, O-CH₂); 6,18 (*d*, 2 H, $J = 19,3$ Hz, CH=CH-Si); 7,16 (*d*, 2 H, $J = 19,3$ Hz, CH=CH-Si); 7,48 (*m*, 4 H, CH=CH-C_{arom.}-C_{arom.}-H); 7,79 (*m*, 4 H, N=N-C_{arom.}-C_{arom.}-H)

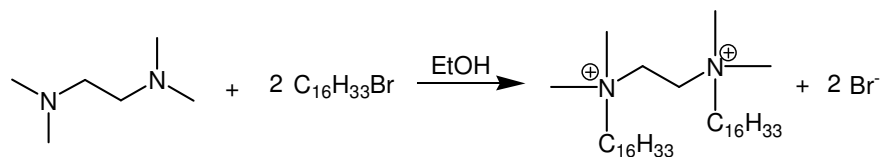
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR:

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 17,9$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $58,2$ (O-CH_2); $119,8$ (Si-CH); $123,2$ (CH=CH-Si); $127,2$ ($\text{N=N-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); $139,7$ ($\text{CH=CH-C}_{\text{arom.}}\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-H}$); $147,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-CH=CH}$); $152,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{-N=N}$)

FT-IR:



FT-IR (Film, cm^{-1}): 2973, 2925, 2886, 1600, 1390, 1166, 1101, 1078, 959, 805

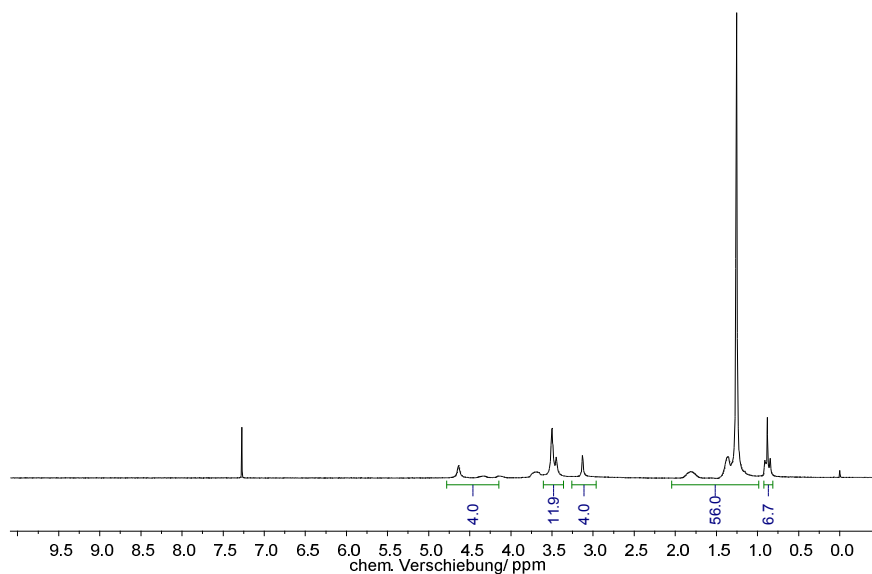
6.2.7. Synthese des Gemini-Tensids (16-2-16)

In einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz wurden 200 ml trockenes Ethanol mit 6,6 ml (5,15 g, 0,044 mol) Tetramethylethylenediamin versetzt. Hierzu wurden 30 ml (29,97 g, 0,098 mol) 1-Bromhexadecan gegeben und die Lösung anschließend für 48 Stunden unter Reflux erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde für ca. 12 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend aus einer 1:1 Mischung aus Chloroform und Essigsäureethylester umkristallisiert. Man erhielt das gewünschte Produkt als einen weißen, wachsartigen Feststoff.

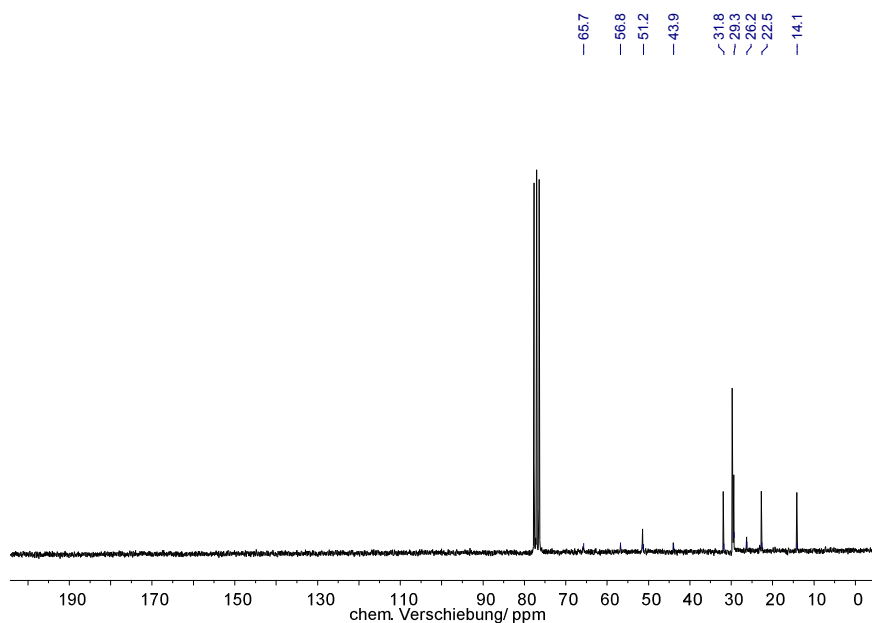
Ausbeute: 13,9 g (0,021 mol) entspricht einer Ausbeute von 47 %.

Charakterisierung der Verbindung:

Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Für die NMR Messungen wurden ca. 20 mg des Feststoffs in CDCl_3 (mit einem Zusatz von 0,03 % Tetramethylsilan als interner Standard) gelöst. Das Schwingungsspektrum wurde als KBr-Pressling der Reinsubstanz vermessen.

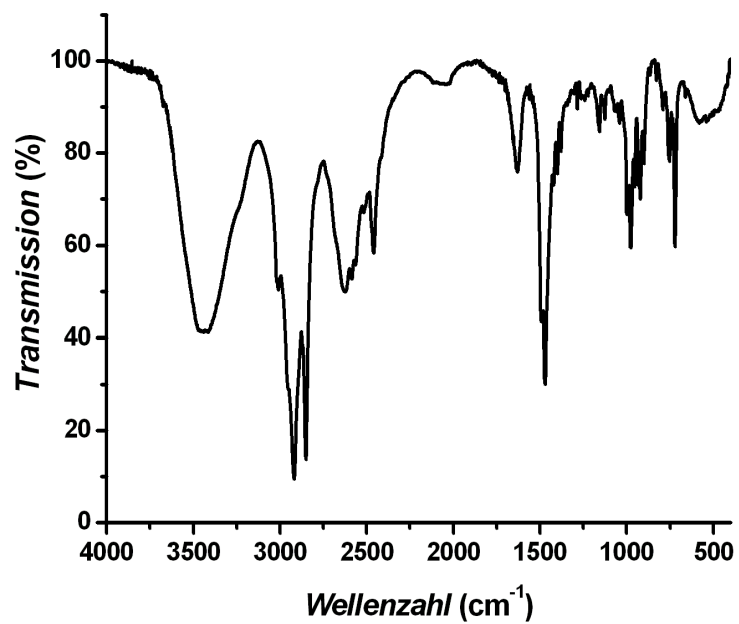
^1H -NMR:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm) = 0,88 (*m*, 6 H, $-\text{CH}_3$); 1,26-1,81 (*m*, 56 H, $-\text{CH}_2-$); 3,13 (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3,50 (*m*, 12 H, N-CH_3); 4,16-4,64 (*m*, 4 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$);

 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR:

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm) = 14,1 ($-\text{CH}_3$); 22,5 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 26,2 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 29,3 ($-\text{CH}_2-$); 31,8 ($-\text{CH}_2-$); 43,9 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$); 51,2 (N-CH_3); 56,8 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 65,7 (N-CH_2-)

FT-IR:



FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3415, 2918, 2850, 2624, 2458, 1628, 1468, 976, 721

7. Zusammenfassung

Seit der Entdeckung der mesoporösen Hybridmaterialien bzw. seit der Entwicklung von periodisch mesoporösen Organosilicas, wird versucht, die Bandbreite dieser darin enthaltenen organischen Funktionalitäten zu vergrößern. Trotz großer Anstrengungen konnten bisher nicht allzu viele verschiedenartige Gruppen in PMOs integriert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten insgesamt vier neue bis-silylierte Precursoren für die Darstellung von mesoporösen Hybridmaterialien hergestellt werden. Diese können thematisch in drei Abschnitte unterteilt werden, die sich wie folgt zusammenfassen lassen. Zum einen wurde mit der Darstellung eines thioharnstoff-verbrückten Hybridmaterials, also eines Stoffes mit potentiell komplexierenden Lewis-Base-Zentren, die Klasse dieser Materialien um einen Vertreter erweitert, dessen Anwendungspotential in der Schwermetalladsorption anzusiedeln ist. Zum zweiten konnte durch die systematische Verlängerung von konjugierten π -Systemen der organischen Brücken des Gerüstmaterials, die optische Signatur dieser Materialien derart modifiziert werden, dass die Absorption der e/m-Strahlung in den sichtbaren Bereich hineinreicht. Auf diese Weise konnten erstmalig farbige mesoporöse Hybridmaterialien mit und ohne Heteroatomen durch die Verwendung von Einquellen-Precursoren erzeugt werden. Und zum dritten wurde untersucht, inwiefern sich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den organischen Brücken innerhalb der Porenwand geordnete Strukturen auf molekularer Ebene von organisch-anorganischen Hybridmaterialien aufbauen lassen. Bislang wurde ein solches Ordnungsphänomen, welches zur Ausbildung kristallähnlicher Porenwände führt, lediglich bei ungesättigten und/oder aromatischen Precursor-Systemen beobachtet. Diese Fragestellung wurde anhand von Synthesen von Hybridmaterialien auf BTEVPA-Basis untersucht.

Obwohl formal zu Kapitel 5.2.2. („1,4-Divinylbenzol-verbrückte Hybridmaterialien“) gehörend, bildeten die Experimente zur Evaluierung der zeitlichen Abläufe bei der Bildung dieses PMOs einen weiteren, separat zu betrachtenden Untersuchungsgegenstand. Hierbei wurden zwei sich ergänzende Methoden angewandt: a) Experimente mit Variation der Hydrothermalbehandlungsdauer, in denen eine Zeitspanne von 3 bis 60 Stunden erfasst werden konnte und b) *in-situ*-SAXS-Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung, bei denen die Bildungsprozesse nicht nur

von Beginn an verfolgt werden konnten, sondern auch gleichzeitig Erkenntnisse über die Strukturierungsvorgänge sowohl auf mesoskopischer wie auch auf molekularer Ebene (Bildung von kristallähnlichen Porenwänden), erhalten wurden.

Im Folgenden sollen die Hauptresultate dieser vier in dieser Arbeit behandelten Themen wiedergegeben werden.

Die wesentlichen Ergebnisse zum ersten Teil lassen sich wie folgt zusammenfassen: a) Die Umsetzungen des Thioharnstoff-funktionalisierten Precursors im Basischen mit OTAC als SDA führten teilweise zu porösen Materialien, die partielle Periodizität aufweisen; b) im Säuren war es weder mit P123[®] noch mit Brij[®] 76 möglich, (hoch-) poröse Materialien aufzubauen. Auch jegliche Art der Strukturierung schlug unter den hier untersuchten Synthesebedingungen fehl. Grundsätzlich scheint es äußerst problematisch zu sein, aus Precursoren, die nicht über ein starres, sondern vielmehr über ein flexibles (freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindungen) Grundgerüst verfügen, wie in diesem Fall die Propylreste, in strukturierte, mesoporöse Materialien zu überführen. Ungeachtet ihrer konkreten Porositätsmerkmale wurden erste Versuche unternommen, das Potential dieser Materialien hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften für Schwermetallkationen zu untersuchen. Die aussichtsreichsten Proben wiesen eine rechnerische Adsorptionskapazität von maximal 224 mg Ag⁺-Ionen pro g Hybridmaterial auf. Dieser Wert stellt eine rechnerische Obergrenze dar. Die tatsächliche Kapazität dürfte erheblich niedriger liegen, da es während der Experimente zu braunschwarzen Verfärbungen der zuvor weißen Pulver kam, was darauf hindeutet, dass möglicherweise die Silberionen nicht adsorbiert wurden, sondern vielmehr mit den Schwefelatomen unter Abbau der organischen Brücke zu schwerlöslichem Silbersulfid reagiert haben. Die hier ermittelten Werte ist z.B. im Vergleich zu den von Zhang *et al.*^[130] bestimmten Adsorptionismengen (hier: Adsorption von Hg²⁺-Ionen in mesoporöse Systeme mit Tetrasulfidbrücken; 627 – 2710 mg g⁻¹) als relativ niedrig einzustufen. Dennoch ist es denkbar, dass dieses Hybridmaterial Potential im Bereich der Bioadsorption aufweist, dies wird im „Ausblick“ näher erläutert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine ganze Reihe verschiedener Hybridmaterialien/PMOs mit unterschiedlich ausgedehnten konjugierten π -Systemen hergestellt. Dazu zählen Systeme mit zwei, sechs, zehn sowie 18 konjugierten π -

Elektronen. Die Systeme mit zwei und sechs π -Elektronen, nämlich ein Ethen- bzw. ein Benzol-verbrücktes PMO sind bereits zuvor in der Literatur beschrieben worden. Sie wurden jedoch bislang nicht hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Über diese bereits literaturbekannten Systeme hinaus, wurde diese Reihe durch ein weiteres genuines PMO sowie zwei weitere (nicht-periodische) Hybridmaterialien erweitert. Konkret wurde ein 1,4-Divinylbenzol-verbrücktes PMO (mit zehn π -Elektronen; **1**), ein Divinylstilben-verbrücktes Hybridmaterial (ohne Heteroatom und mit 18 π -Elektronen, **2**) sowie ein Divinylazobenzol-verbrücktes Hybridmaterial (mit Heteroatom, ebenfalls 18 π -Elektronen, **3**) synthetisiert, charakterisiert und bezüglich der optischen Eigenschaften untersucht. Während **1** noch gänzlich farblose Pulver lieferte, konnte bereits bei **2** eine schwach gelbe Farbe festgestellt werden. Bei gleicher Anzahl von π -Elektronen ergibt sich für **3**, das eine Azogruppierung enthält, bereits ein kräftig orangefarbener Ton. Dieser Farbeindruck konnte durch UV-Vis-Messungen an den Festkörpern bestätigt werden: Das Benzol- und 1,4-Divinylbenzol-verbrückte PMO zeigen eine beginnende Absorption bei 288 bzw. 340 nm also im UV-Bereich, während die entsprechenden Werte für das Divinylstilben- und das Divinylazobenzol-verbrückte Hybridmaterial bei 412 bzw. 570 nm liegen und sie somit farbig erscheinen.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Variation der Triebkraft zum Aufbau von molekularer Periodizität in mesoporösen Hybridmaterialien. Es wurde ein Modellsystem auf Basis eines Amids (BTEVPA) aufgebaut, mit dem untersucht wurde, ob sich (a) kristallähnliche Domänen innerhalb der Porenwand nicht auch durch das Wirken von H-Brücken generieren lassen und (b) ob diese einen Einfluss auf den daneben und zunächst einmal unabhängig davon wirkenden Ordnungseffekt aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkungen ausüben. Es konnte jedoch trotz erheblichen präparativen Aufwandes weder ein PMO mit diesem Precursorsystem aufgebaut werden noch eine molekulare Ordnung erzeugt werden. Äußerst interessant ist dabei die Tatsache, dass sich die Diffraktogramme der erhaltenen Hybridmaterialien nahezu invariant gegenüber sämtlichen Syntheseparametern verhielten. Darüber hinaus scheint es kaum einen Unterschied auszumachen, ob die Synthesen in Gegenwart von SDAs oder ohne den Zusatz von Strukturdirektoren durchgeführt werden; dies könnte – im Fall der Synthesen mit SDA – ein Anzeichen für eine stattfindende Phasenseparation sein. Warum bei den Synthesen ohne SDA kein geordnetes H-Brücken-Netzwerk erhalten wird, ist unklar, jedoch wäre eine mögliche Erklärung, dass die Vernetzung

bzw. Kondensation der Precursoren zu einem Silica-Teilstrukturmotiv führt (ungeordnete Si-O-Si-O...-Teilschichten), welches sich nicht gleichzeitig mit der Ausbildung der Amid-Wasserstoffbrückenbindungen verträgt, schlicht aus quasi-geometrischen Gründen.

Und schließlich erbrachten die Untersuchungen zum Bildungsmechanismus bei 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs folgende Ergebnisse: Schon nach 3 Stunden Hydrothermalbehandlungsdauer konnte ein PMO erhalten werden, welches sich durch eine hohe mesoskopische wie auch molekulare Ordnung auszeichnete. Dieses Resultat wäre ein geeigneter Anlass, die bisherige „Standardhydrothermalbehandlungsdauer“ zu überdenken und ggf. neu festzusetzen. Mit zunehmender Dauer bis 12 Stunden ließen sich nur geringfügige Veränderungen bzgl. der Sorptions- oder auch der röntgenographischen Eigenschaften ausmachen. Ab einer Behandlungsdauer von mehr als 24 Stunden nahm die Ordnung der 2D-hexagonal angeordneten Mesoporen sukzessive ab, während es gleichzeitig zu einer Verbreiterung der Porendurchmesser-verteilung kam. Anhand dieser Ergebnisse wurde ein hypothetisches Modell („anti-FS-Mechanismus“) der an den Porenwänden ablaufenden Zersetzungsprozesse erstellt. Zudem konnte durch die *in-situ*-SAXS-Experimente nachgewiesen werden, dass die Ausbildung der mesoskopischen wie auch der molekularen Anordnung in diesem PMO simultan verläuft – eine Aussage darüber ob diese beiden Vorgänge darüber hinaus auch konzertiert verlaufen lässt sich so nicht treffen.

8. Summary

Since the discovery of mesoporous hybrid materials and periodic mesoporous organosilicas (PMOs), respectively, a lot of effort was spent on the synthesis of novel bis-silylated organic precursors in order to build up organosilica networks with a broad spectrum of organic functionalities incorporated. Nevertheless, up to now only a limited number of different organic groups, most of them belonging to simple saturated or unsaturated hydrocarbons, has successfully been converted into PMO materials.

In this thesis the synthesis of four novel precursors for the preparation of mesoporous hybrid materials is reported. The synthesised materials can be classified in three categories: i) By synthesising a thiourea-bridged hybrid material, which exhibits Lewis base sites, a new sorbent potentially suitable for the adsorption of (toxic) heavy metal cations was prepared; ii) by systematically extending the number of conjugated π -electrons of the organic bridges the optical signature of the respective organic-inorganic hybrid materials could be modified in such a way that the absorption of e/m radiation was incrementally shifted into the visible region (*i.e.* > 400 nm). iii) It was investigated whether it is possible to create molecularly ordered structures within the pore walls based on hydrogen bonding between the organic entities. For this purpose an bis-silylated precursor containing an amid group was synthesised, which act potentially as hydrogen-bond acceptor and donator as well; so far, all systems, which showed a periodicity on the molecular scale contained backbones with unsaturated hydrocarbons and/or aromatic functionalities.

Furthermore, extensive experiments were carried out to study the temporal sequences of the formation of a 1,4-divinylbenzene-bridged PMO material. For this purpose two complementary methods were applied: a) a sequence of syntheses were conducted, in which the duration of the hydrothermal treatment was systematically varied in the range from three to sixty hours, and b) *in-situ* SAXS studies by utilization of synchrotron radiation were carried out in order to investigate the formation process from the very beginning; by applying this technique the evolution of both the structural order on the mesoscopic as well as on the molecular (formation of crystal-like pore walls) scale can be monitored.

In the following section, the main results of these four topics should be lined out:

The essential results from the first part can be summarized as follows: a) The conversion of the thiourea-functionalized precursor in basic media in the presence of OTAC as structure-directing agent (SDA) led to mesoporous materials in some cases, some of which exhibited periodic mesopores. b) it was not possible to obtain porous materials under acidic conditions, neither with P123[®] nor with Brij[®] 76 as SDA; in addition, these materials showed no periodicity. In general, it seems to be quite difficult to obtain ordered mesoporous materials from precursors, which exhibit a flexible backbone (in this case a propylene chain) rather than rigid ones, such as aromatic spacers. Probably, the conformational degrees of freedom (rotation along the carbon-carbon single bonds) impede the structuring process in a certain way. Nonetheless, basic studies concerning the adsorption properties of heavy metal cations within the mesopores of the materials obtained via the basic route were conducted. The most promising sample possesses an calculated adsorption capacity of 224 mg Ag⁺ ions per gram of the hybrid material. However, in the course of the adsorption experiment a color change of the material from white to brown was noticed, which indicates the formation of Ag₂S (*i.e.* partial decomposition of the hybrid framework), meaning that the true adsorption capacity is likely to be lower. The determined adsorption capacity is somewhat lower than literature values reported for similar systems. Nevertheless, it is conceivable that these materials could be applied in the area of bioadsorption. This will be outlined in more detail in the section “Ausblick”.

The second part of this work deals with the syntheses of various kinds of hybrid materials and PMOs with conjugated π -systems of variable length as an integral part of the hybrid framework, ranging from two to eighteen conjugated π -electrons. Systems with two (ethenylene-bridged PMO) or six (phenylene-bridged PMO) π -electrons, respectively, were already described in the literature, but their optical properties have not been investigated yet. In addition this series was expanded by the synthesis and the characterisation of a new PMO material as well as two (non-periodic) hybrid materials. The new PMO contained a 1,4-divinylbenzene functionality with ten conjugated π -electrons (**1**). The non-periodic hybrid materials included a divinylstilbene-bridged material (**2**), containing eighteen π -electrons in the absence of heteroatoms, as well as a divinylazobenzene derivative (**3**), also containing eighteen π -electrons but in the

presence of heteroatoms. While (1) is a pure white powder, (2) already shows a pale yellow color and (3) with the same quantity of conjugated electrons is of orange color due to the presence of the azo functionality. These color appearances were confirmed by UV-vis measurements of the solid materials (by measuring the diffuse-reflectance signal), which revealed absorption in the UV region at 288 and 340 nm for the phenylene- and the 1,4-divinylbenzene-bridged material, respectively, while the samples with the divinylstilbene- and the divinylazobenzene-functionalities absorb in the visible range at 412 and 570 nm, respectively.

In the third part of this work the driving force for the formation of molecular periodicity within mesoporous hybrid materials was elucidated. A model system based on an amide (BTEVPA) was synthesized in order to check (i) whether it is possible to create crystal-like domains inside the channel walls induced by hydrogen bonding and (ii) if these hydrogen bonds have any influence on the formation of ordered domains built up by π - π -interactions. Despite the large preparative effort it was neither possible to obtain a PMO material nor to create a non-periodic material which exhibits molecular periodicity. It is noteworthy that the structural properties of these hybrid materials showed nearly no dependence on various syntheses parameters, as indicated by XRD. Furthermore it seems to make no difference whether the hydrolysis and condensation of the precursor is carried out in the presence or in the absence of a SDA, which suggests that the SDA undergo a phase separation, preventing it from having any structuring effect. It is still unclear why the syntheses in the absence of SDA does not lead to ordered frameworks based on hydrogen bonds; a possible explanation is that the condensation procedure creates disordered silica layers, which prevents the amide functionality from assembling into the framework structure in an ordered manner because of geometric reasons.

Finally, the studies concerning the mechanism of the formation of 1,4-divinylbenzene-bridged PMOs lead to the following results: within three hours of hydrothermal treatment a well-ordered PMO material with both mesoscopic and molecular order is obtained/formed. This suggests that the usual hydrothermal treatment duration of 24 hours are worth reconsidering. After twelve hours only marginal changes of the structural properties were observed by physisorption and XRD. With increasing hydrothermal treatment duration beyond 24 hours the structural order of the 2D-

hexagonal mesophases decreases while the mean pore diameter of the mesopores increases. Based on these results a hypothetical model was designed (“anti-folded sheet mechanism”) which describes the gradual decomposition of the hybrid pore walls. Furthermore the ordering processes both on the meso- and on the molecular length scale turn out to occur simultaneously, as shown by *in-situ* SAXS studies.

9. Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Palette der bisher bekannten PMO-Precursoren durch vier Vertreter ergänzt, wenngleich nur einer davon zu einem PMO, die anderen lediglich zu ungeordneten mesoporösen Hybridmaterialien umgesetzt werden konnten. Das Spektrum an organischen Funktionalitäten in mesoporösen Hybridmaterialien erfuhr dadurch eine nicht unerhebliche Erweiterung. Die Möglichkeiten sind damit natürlich noch nicht erschöpft; es gibt noch einen immensen Entwicklungsspielraum für funktionelle PMOs. Einige ausgewählte Ideen und Anregungen dazu sollen im Folgenden vorgestellt werden:

a) Katalyse

So sind bspw. PMOs mit aciden Zentren (Sulfonsäure-funktionalisiert) bereits bekannt, aber ein Analogon im Bereich der heterogenen basischen Katalyse wurde bisher noch nicht beschrieben.^[*] Denkbar sind hier tertiäre Amingruppen, die (Haupt-)Bestandteil eines bis-silylierten Precursor-Rückgrats sind. Ein weiterer spannender Bereich im Feld der heterogenen Katalyse ist die Oxidationskatalyse unter milden Bedingungen. Auch hier gibt es bereits Ansätze, mit mesoporösen Phasen zu arbeiten – postsynthetisch mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidy-1-oxyl (TEMPO) funktionalisierte MCM-41-Phasen^[158] – jedoch könnte durch die Wahl eines PMOs die Beladungsdichte noch erheblich gesteigert werden. Gänzlich neue Systeme in diesem Bereich könnten beispielsweise geschaffen werden, wenn es gelänge, die von Periana *et al.* vorgestellten Katalysatoren [z.B. Dichloro(η -2-(2,2'-bipyrimidyl))platin(II)] als bis-silylierte Spezies zu erhalten und zu PMOs/Hybridmaterialien umzusetzen. Damit könnten neue Wege eröffnet werden, um bspw. Methan in Methanol zu überführen.^[**] Solche Precursoren mit (Metall-)koordinierenden Heteroatomen können aber potentiell auch in anderen Bereichen eingesetzt werden. So wurden bspw. tetrasilylierte Cyclame in einer Sol-Gel-Synthese umgesetzt oder aber Cyclam-funktionalisierte MCM-41-Phasen synthetisiert, um sie im Bereich der Schwermetallsorption einzusetzen.^[159160] In diesem Zusammenhang wären – wegen ihres Vorzugs der maximalen Beladungsdichte – PMOs

[*] Bekannt sind allerdings gepfropfte aminfunktionalisierte MCM-Phasen, die auch erfolgreich in Kondensationsreaktionen eingesetzt werden konnten

[**] Allerdings müssten zuvor mildere Reaktionsbedingungen gefunden werden bei denen eine solche C-H-Aktivierung stattfindet; zur Zeit werden solche Umsetzungen unter extrem sauren Bedingungen durchgeführt, bei denen ein auf Silicabasis bestehendes Netzwerk zerstört werden würde.

reizvoll, die Cyclam, darüber hinaus aber auch Kronenether (Sol-Gel-Materialien mit 18-Krone-6-Ether-Funktionalität sind bereits bekannt),^[161] Cryptanden und Calixarene als organische Brücken aufwiesen. Nebenbei bemerkt sind Kronenether vorzügliche Modellsysteme zum Studium der Funktionsweise von Ionenkanälen. Bedenkt man die spezielle räumliche Organisation, die organische Brücken in PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden aufweisen, ergäben sich hochinteressante Ansatzmöglichkeiten für biomimetische Studien an einem festen Substrat.

Die Vorzüge, die PMOs im allgemeinen zugesprochen werden, ergeben sich aus der Kombination eines anorganischen, relativ robusten Gerüsts und den organischen Gruppen, die die eigentliche Funktion bereitstellen (sollen). Anlehnend an Arbeiten von verschiedenen Autoren wie Vinu *et al.*^[162], Sumiya *et al.*^[163] oder Zheng *et al.*^[164] könnte man jedoch auch daran denken, den anorganischen Teil eines PMOs zu funktionalisieren: Mit dem partiellen Einbau von Al in das anorganische Gerüst (teilweise Substitution des Si) entstünden – ganz analog zu den Al-haltigen Zeolithen – mesoporöse Hybridmaterialien mit Brönstedt-sauren Zentren; erfüllte zusätzlich auch die organische Brücke eine (weitere) Funktion, erhielte man so im Endeffekt bisfunktionelle PMOs völlig neuer Art.

b) Chiralität

PMO-Precursoren mit stereogenen Zentren bilden ein weiteres Feld mit erheblichem Entwicklungspotential. Da chirale PMOs aufgrund ihrer Einsatzmöglichkeiten in gleich zwei Anwendungsbereichen – der enantioselektiven Chromatographie sowie der stereospezifischen Katalyse – lohnt es gewiss, der Entwicklung von chiralen, bisilylierten Vorläuferverbindungen besonderes Augenmerk zu widmen. Die Herstellung von geordnet mesoporösen Substraten, die ein Chiralitätszentrum im organischen Teil des Hybridmaterials aufweisen ist sowohl aus chemischer wie auch aus materialwissenschaftlicher Sicht eine äußerst reizvolle Aufgabe. Eine elegante Möglichkeit zur Synthese solcher chiralen PMO-Precursoren bietet beispielsweise die (in Kapitel 2.2.3. beschriebene) Hydrosilylierung. Bei dieser Vorgehensweise ist es möglich in einem Schritt, unter Verwendung geeigneter chiraler Katalysatoren ausgehend von kommerziell erwerblichen bzw. präparativ leicht zugänglichen Edukten neue chirale bisilylierte PMO-Precursoren aufzubauen. Da die Hydrosilylierung eine gängige Syntheseroute in der präparativen organischen Chemie ist, die sich vielfältig

einsetzen lässt und häufig zu sehr guten Ausbeuten bei hoher Reinheit der Produkte führt, eröffnet diese Route u.U. auch in Zukunft im Bereich der Darstellung von PMO-Precursoren neue Wege.

c) Neue Synthesestrategien für die Darstellung von (periodisch) mesoporösen Organosilicas

Wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit hervorgeht ist die Synthese von periodisch geordneten Organosilica-Materialien bei denen ausgedehnte bis-silylierte Precursoren zum Einsatz kommen äußerst schwierig (vgl. „log K_{ow} -Hypothese“ in Kapitel 5.5.).

Eine zukünftige Methode um aus möglichst komplexen organischen Verbindungen periodisch mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien herzustellen, könnte in der Verwendung von sogenannten harten Templaten liegen. Dieses Verfahren, welches schon des öfteren bei der Synthese von mesoporösen Metalloxiden erfolgreich eingesetzt wurde, scheint hierfür besonders geeignet, da man ausgehend von einem robusten und starren Gerüst, anstelle eines auf Makromolekülen aufbauenden Netzwerkes, nicht auf das komplexe Wechselspiel von SDA und Vorläuferverbindung angewiesen ist. Ein grundsätzliches Problem bei der Verwendung dieser sog. „*hard matter templating route*“ wird jedoch in der Entfernung des Strukturgebers liegen. Bei der Synthese von mesoporösen Metalloxiden werden reine Kohlenstoff- (CMK-Phasen) oder reine Silicaphasen (bspw. MCM-Phasen) als harte Template verwendet, die dann entweder durch Erhitzen verbrannt bzw. durch Auflösen in Flusssäure oder konzentrierter Natronlauge entfernt werden können. Diese Möglichkeiten zum Beseitigen des Strukturgebers scheiden jedoch bei der Synthese von PMOs aus, da beim Verbrennen des Kohlenstofftemplates ebenso die organischen Funktionalitäten entfernt werden und bei den Auflösevorgängen eines Silicatemplates gleichzeitig auch die Si-O-Si-Schichten des organisch-anorganischen Hybridmaterials angegriffen werden würden. Somit müsste ein hartes Templat gefunden werden, welches ohne Beschädigungen des Hybridmaterials entfernt werden kann. Möglicherweise würden sich dafür geordnet mesoporöse organische Polymere eignen, die sich in speziellen organischen Solventien lösen lassen. Mit solchen Templaten wäre der Zugang zu völlig neuartigen PMOs gegeben, beispielsweise auch für die Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit nur zu nicht-periodischen Hybridmaterialien führten.

Daneben existiert schon heute eine äußerst elegante Methode mesoporöse Organosilica-Materialien ohne die Verwendung von Templaten (weder flüssig-kristalline noch harte Template) herzustellen.^[165] Hierbei werden bis-silylierte Precursoren, die latent spaltbare Gruppen aufweisen, in einer herkömmlichen Sol-Gel-Synthese umgesetzt. Während der Hydrolyse der Silylgruppen kommt es zu einem Selbstorganisationsprozess der Vorläuferverbindung, bei dem sich die hydrophoben organischen Reste in sphärischen Domänen zusammenlagern. Nach erfolgter Kondensation können nun die abspaltbaren Gruppen (sog. intrinsische Porogene) bspw. durch Ammonolyse entfernt werden, wodurch ein nicht-periodisches mesoporöses Hybridmaterial entsteht. Zwar konnte dieses Verfahren bisher nur mit einer Vorläuferverbindung durchgeführt werden, jedoch könnte diese Route in Zukunft eine gleichberechtigte Rolle neben den klassischen Synthesewegen einnehmen, wenn es gelingt durch Variation dieser Gruppen, möglichst einheitliche Mesoporen darzustellen.

d) Immobilisierung von Bio-Makromolekülen

Die Immobilisierung von biochemischen Makromolekülen ist bereits gegenwärtig ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet, welches u.U. zukünftig eine Fülle von Anwendungen für Substrate auf PMO-Basis bieten könnte. Die Immobilisierung bspw. von Enzymen bietet in der präparativen Biochemie gravierende Vorteile, wie z.B. eine erhöhte Stabilität der Enzyme, eine höhere Rate an Wiederholungszyklen (engl. *turnover number TON*) von bio-chemischen Umsetzungen, eine problemlose Abtrennbarkeit der Biokatalysatoren von den Produkten oder die Verhinderung einer Protein-Kontamination der Produkte.^[166] Gerade großporige mesoporöse Materialien ($\varnothing > 8\text{-}10\text{ nm}$) zeichnen sich hierbei (im Gegensatz zu anderen hochporösen Materialien, wie bspw. Zeolithe) durch Porenradien aus, deren Größe ungefähr den Durchmessern von Enzymen entspricht. Es existieren bereits etliche Untersuchungen zur Biomolekül-Immobilisierung an mesoporösen Silicaphasen,^[167,168] jedoch nur relativ wenige, die die Eignung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien als Substrat zum Gegenstand hatten.^[169] Jedoch bieten gerade diese Materialien aufgrund ihrer hohen Funktionalitätsdichte sowie der breitgefächerten Variationsmöglichkeit an organischen Gruppen und der daraus resultierenden Polaritäten eine geradezu ideale Plattform zur Immobilisierung. So ließe sich durch den Einbau von speziellen organischen Gruppen eine spezifische Fixierung von Enzymen gewährleisten, oder aber

auch durch die gezielte Auswahl der Koordinationsstellen die Wechselwirkungen (kovalent, ionisch, koordinativ oder van-der-Waals) zwischen dem Substrat und der Gastspezies einstellen.

Anhand dieser hier nur ansatzweise angeführten Ausblicke wird deutlich, dass sich auch zukünftig interessante Fragestellungen auf dem Gebiet der mesoporösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf Silicabasis ergeben; einigen davon intensiver nachzugehen scheint lohnenswert, insbesondere weil für diese Materialklasse eine Reihe vielversprechender Anwendungsgebiete existieren, was der entsprechenden Forschergemeinde eine anhaltende Motivation verleihen dürfte.

10. Literaturverzeichnis

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710 – 712.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834 – 10843.
- [3] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988 – 992.
- [4] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366 – 368.
- [5] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299 – 1303.
- [6] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317 – 321.
- [7] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176 – 7791.
- [8] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014 – 2017. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202 – 2206.
- [9] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 30, 315 – 319.
- [10] K. L. Frindell, J. Tang, J. H. Harreld, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3524 – 3532.
- [11] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813 – 2826.
- [12] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1102 – 1105; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1180 – 1183.
- [13] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, 276, 926 – 930.
- [14] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426 – 430; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461 – 464.
- [15] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 397, 681 – 684.
- [16] M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3211 – 3217.
- [17] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 541 – 543; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 597 – 600.
- [18] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743 – 7746.
- [19] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177 – 2178.
- [20] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3604 – 3622; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3730 – 3750.
- [21] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682 – 1701.
- [22] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 523 – 529.

- [23] P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 515-518; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561 – 564.
- [24] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075 – 2090.
- [25] A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840 – 1852.
- [26] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56 – 77; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58 – 82.
- [27] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093 – 4138.
- [28] A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763 – 775.
- [29] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431 – 1442.
- [30] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306 – 3319.
- [31] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611 – 9614.
- [32] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302 – 3308.
- [33] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867 – 871.
- [34] K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 950 – 951.
- [35] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 395 – 400.
- [36] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660 – 5661.
- [37] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrskovski, S. Lang, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857 – 3863.
- [38] S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrskovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9118 – 9123.
- [39] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1808 – 1811; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1878 – 1881.
- [40] T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 139 – 144.
- [41] S. Pollarz, A. Kuschel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1206 – 1209.
- [42] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539 – 2540.
- [43] G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3202 – 3206.
- [44] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304 – 307.
- [45] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1910 – 1913.
- [46] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176 – 15177.
- [47] A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12194 – 12195.
- [48] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1209 – 1213.
- [49] F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3249 – 3252.

- [50] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, F. Lerouge, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3794 – 3799.
- [51] J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5564 – 5566.
- [52] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024 – 6036.
- [53] G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 109 – 126.
- [54] S. Förster, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *226*, 1 – 28.
- [55] C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2000**, 575 – 576.
- [56] O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032 – 2033.
- [57] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411 – 4412.
- [58] W. Guo, J.-Y. Park, M.-O. Oh, H.-W. Jeong, W.-J. Cho, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2295 – 2298.
- [59] X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P. A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4684 – 4689.
- [60] X. Bao, X. S. Zhao, X. Li, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *237*, 380 – 386.
- [61] X. Y. Bao, X. S. Zhao, S. Z. Qiao, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16441 – 16450.
- [62] H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Rozibre, R. Dutartre, *Chem. Commun.* **2001**, 2568 – 2569.
- [63] E. B. Cho, K. Char, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 270 – 275.
- [64] E. B. Cho, K.-W. Kwon, H. Char, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3837 – 3839.
- [65] W. Guo, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Commun.* **2003**, 2692 – 2693.
- [66] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, T. Asefa, N. Coombs, G. A. Ozin, T. Kamiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1903 – 1905.
- [67] L. Zhao, G. Zhu, D. Zhang, Y. Di, Y. Chen, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 765 – 768.
- [68] X. Zhou, S. Qiao, N. Hao, X. Wang, C. Yu, L. Wang, D. Zhao, G. Q. Lu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1870 – 1876.
- [69] Q. Wei, L. Liu, Z.-R. Nie, H.-Q. Chen, Y.-L. Wang, Q.-Y. Li, J.-X. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 381 – 387.
- [70] W.-H. Zhang, X. Zhang, Z. Hua, P. Harish, F. Schroeder, S. Hermes, T. Cadenbach, J. Shi, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2663 – 2670.
- [71] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1839 – 1842.
- [72] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410 – 2411.
- [73] W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1756 – 1762.
- [74] J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 804 – 808.
- [75] Y. Yang, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4117 – 4119.

- [76] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9712 – 9716.
- [77] M. C. Burleigh, S. Jayasundera, C. W. Thomas, M. S. Spector, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 728 – 733.
- [78] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C.W. Thomas, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12628 – 12634.
- [79] S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.* **2002**, 2118 – 2119.
- [80] A. Sayari, Y. Yang, *Chem. Commun.* **2002**, 2582 – 2583.
- [81] W. Wang, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4886 – 4889.
- [82] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2004**, 2426 – 2427.
- [83] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5465 – 5472.
- [84] K. Nakai, Y. Oumi, H. Horie, T. Sano, H. Yoshitake, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 328 – 339.
- [85] L. Zhang, Q. Yang, W.-H. Zhang, Y. Li, J. Yang, D. Jiang, G. Zhu, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2562 – 2568.
- [86] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3509 – 3514.
- [87] H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, R. Dutartre, M. Rhomari, J. Rozière, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4886 – 4894.
- [88] M. A. Wahab, I. Kim, C.-S. Ha, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3439 – 3447.
- [89] V. Rebbin, M. Fröba, unveröffentlichte Ergebnisse
- [90] M. C. Burleigh, S. Jayasundera, M. S. Spector, C.W. Thomas, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3 – 5.
- [91] S. Jayasundera, M. C. Burleigh, M. Zeinali, M. S. Spector, J. B. Miller, W. Yan, S. Dai, M. A. Markowitz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9198 – 9201.
- [92] J. Morell, M. Güngerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P.J. Klar, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2809 – 2818.
- [93] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708 – 4709.
- [94] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041 – 1044.
- [95] S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147 – 2148.
- [96] R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1775 – 1781.
- [97] R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 301 – 306.
- [98] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700 – 6710.
- [99] T. Asefa, G. A. Ozin, H. Grondy, M. Kruk, M. Jaroniec, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 1 – 25.
- [100] H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2749 – 2750.
- [101] O. Riant, N. Mostefaï, J. Courmarcel, *Synthesis* **2004**, *18*, 2943 – 2958.
- [102] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636 – 3638.

- [103] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React. (N. Y.)* **1997**, 50, 1 – 652.
- [104] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 36, 3437 – 3440.
- [105] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 36, 4467 – 4470.
- [106] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821 – 1823.
- [107] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 117, 4516 – 4563.
- [108] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581.
- [109] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320 – 2322.
- [110] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146 – 151.
- [111] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, 14, 5605 – 5614.
- [112] J. M. Brown, K. K. M. Hii, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 657-659; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 679 – 682.
- [113] J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, N. W. Alcock, H. J. Clase, *Organometallics* **1995**, 14, 207 – 213.
- [114] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1673 – 1677.
- [115] W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 12, 187 – 193.
- [116] S. Brunbauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309 – 319.
- [117] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373 – 380.
- [118] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603 – 619.
- [119] C. Lastokie, K. E. Gubbins, N. J. Quirke, *J. Phys. Chem. B* **1993**, 97, 4786 – 4796.
- [120] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, 11, 4765 – 4772.
- [121] M. Thommes, R. Köhn, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7932 – 7943.
- [122] E. R. Andrew, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1971**, 8, 1 – 39.
- [123] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem Phys.* **1973**, 59, 569 – 590.
- [124] J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1031 – 1032.
- [125] O. Musolf, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2004**.
- [126] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, 12, 593 – 601
- [127] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 1 – 17.
- [128] P. L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert, K. K. Unger, *Micropor. Mater.* **1994**, 3, 345 – 349.
- [129] F. Hoffmann, M. Güngerich, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Phys. Chem. C* **2006**, 111, 5648 – 5660.
- [130] L. Zhang, W. Zhang, J. Shi, Z. Hua, Y. Li, J. Yan, *Chem. Commun.* **2003**, 210 – 211.
- [131] E. Leontidis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 81 – 91.

- [132] H. P. Lin, C. P. Kao, C. Y. Mou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 48, 135 – 141.
- [133] D. Nguyen, G. L. Bertrand, *J. Colloid. Int. Sci.* **1992**, 150, 143 – 157.
- [134] S. Berr, R. R. M. Jones, J. S. Johnson Jr., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5611 – 5614.
- [135] G. P. Fotou, Y. S. Lin, S. E. Pratsinis, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 2803 – 2805.
- [136] D. R. Dunphy, S. Singer, A. W. Cook, B. Smarsly, D. A. Doshi, C. J. Brinker, *Langmuir* **2003**, 19, 10403 – 10408.
- [137] W. Guo, X. Li, X. S. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 93, 285 – 293.
- [138] F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1980 – 1996.
- [139] E. Müller in *Neuere Anschauungen in der organischen Chemie*, Springer Berlin, **1957**, S.389.
- [140] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633 – 642.
- [141] M. Tsuda, K. Kuratani, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1964**, 37, 1284 – 1288.
- [142] F. O. Koller, R. Reho, T. E. Schrader, L. Moroder, J. Wachtveitl, W. Zinth, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 10481 – 10486.
- [143] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* **2007**, 23, 11414 – 11420.
- [144] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, 37, 205 – 211.
- [145] J. D. Watson, F. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737 – 738.
- [146] A. Zhang, J. S. Ferguson, K. Yamato, C. Zheng, B. Gong, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5117 – 5120.
- [147] E. D. T. Atkins, M. J. Hill, N. A. Jones, P. Sikorski, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 5179 – 5186.
- [148] A. P. Bisson, F. J. Carver, D. S. Eggleston, R. C. Haltiwanger, C. A. Hunter, D. L. Livingstone, J. F. McCabe, C. Rotger, A. E. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 112, 8856 – 8868.
- [149] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, P. Dieudonné, J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1527 – 1537.
- [150] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1594 – 1599.
- [151] I. V. Tetko, J. Gasteiger, R. Todeschini, A. Mauri, D. Livingstone, P. Ertl, V. A. Palyulin, E. V. Radchenko, N. S. Zefirov, A. S. Makarenko, V. Y. Tanchuk, V. V. Prokopenko, *J. Comput. Aid. Mol. Des.* **2005**, 19, 453 – 463.
- [152] M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, A. E. Pestunovich, *Russ. J. Gen. Chem.* **1998**, 68, 770 – 774.
- [153] K. S. Jeong, S. Y. Kim, U.-S. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hai, P. Broekmann, N. Jeong, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am Chem. Soc.* **2005**, 127, 17672 – 17685.
- [154] D. C. Barman, P. Saikia, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Synth. Commun.* **2002**, 32, 3407 – 3412.
- [155] E. F. Pratt, J. F. van de Castle, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2973 – 2975.
- [156] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094 – 1111.
- [157] O. H. Wheeler, D. Gonzales, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 20, 189 – 193.

- [158] D. Brunel, F. Fajula, J. B. Nagy, B. Deroide, M. J. Verhoef, L. Veum, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A* **2001**, *213*, 73 – 82.
- [159] G. Dubois, R. J. P. Corriu, C. Rey  , S. Brand  s, F. Denat, R. Guillard, *Chem. Commun.* **1999**, 2283 – 2284.
- [160] G. Dubois, R. Tripier, S. Brand  s, F. Denat, R. Guillard, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2255 – 2261.
- [161] C. Chuit, R. J. P. Corriu, G. Dubois, C. Rey  , *Chem. Commun.* **1999**, 723.
- [162] A. Vinu, V. Murugesan, W. B  hlmann, M. Hartmann, *J. Phys Chem B* **2004**, *108*, 11496 – 11505.
- [163] S. Sumiya, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1111 – 1115.
- [164] Y. Zheng, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92*, 195 – 200.
- [165] A. Ide, R. Voss, G. Scholz, G. A. Ozin, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2649 – 2657.
- [166] U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3336 – 3337.
- [167] Y. Wang, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 953 – 961.
- [168] L. Frunz, R. Prins, G. D. Pirngruber, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4357 – 4366.
- [169] T. J. Pisklak, M. Mac  as, D. H. Coutinho, R. S. Huang, K. J. Balkus Jr., *Top. Catal.* **2006**, *38*, 269 – 278.

11. Anhang

Publikationsliste

Während dieser Arbeit entstanden folgende Publikationen:

Übersichtsartikel:

- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290 – 3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216 – 3251.
- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *J. Nanosci. Nanotechn.* **2006**, *6*, 265 – 288.

Artikel:

- J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5564 – 5566.
- M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674 – 6678.
- M. Tiemann, C. V. Teixeira, M. Cornelius, J. Morell, H. Amenitsch, M. Lindén, M. Fröba, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *165*, 9 – 12.
- M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, submitted.

Berichte und Kurzfassungen:

- Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, Vivian Rebbin, Michael Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1715.
- M. Tiemann, C.V. Teixeira, M. Cornelius, J. Morell, H. Amenitsch, M. Lindén, M. Fröba, *IBR ELETTRA Annual Report*, **2005**, 128 – 129.
- V. Rebbin, S.S. Funari, J. Morell, M. Cornelius, M. Fröba, HASYLAB-Jahresbericht 2003 (Teil 1), HASYLAB/DESY, Hamburg 2004, S. 333 – 334.

Teilnahme an Tagungen

Vorträge

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) – Past, Present, Future

Maximilian Cornelius, Michael Fröba

Workshop des Graduiertenkollegs GrK 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“, Leck

17. – 18.10.2003

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs): Synthesis and Characterization

Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, Vivian Rebbin, Michael Fröba

Informelles Treffen bei der Fa. Merck KGaA, Darmstadt

27.05.2004

Periodisch Mesoporöse Organosilicas (PMOs) - Eine neue Klasse von anorganisch-organischen Hybridmaterialien

Maximilian Cornelius, Michael Fröba

Vortragsseminar des Graduiertenkollegs GrK 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“, Hamburg

27.10.2004

Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials

Maximilian Cornelius, Michael Fröba

Workshop des Graduiertenkollegs GrK 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“, Bredbeck

21. – 22.10.2005

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) with a Bifunctional Conjugated Unit and Crystal-like Pore Walls

Maximilian Cornelius, Katharina Sukkau, Stephanie Wenzel, Michael Fröba

18. Deutsche Zeolith Tagung, Hannover

01. – 03.03.2006

Periodic Mesoporous Organosilicas with conjugated π -Systems

Maximilian Cornelius, Michael Fröba

5th International Mesostructured Material Symposium 2006, Shanghai (VR China),

04. – 08.08.2006

Posterpräsentationen

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs): A New Class of Porous Inorganic-Organic Hybrid Materials

Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, Vivian Rebbin, Michael Fröba

12. GDCh Vortragstagung: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Marburg

13. – 15.09.2004

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs): A New Class of Inorganic-Organic Hybrid Materials

Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, Vivian Rebbin, Michael Fröba

International Conference on Inorganic Materials, Antwerpen (Belgien),

19. – 21.09.2004

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs): A New Class of Inorganic-Organic Hybrid Materials

Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, Vivian Rebbin, Michael Fröba

Begutachtungskolloquium der Deutschen Forschungs Gemeinschaft (DFG) für den Verlängerungsantrag des Graduiertenkollegs GrK 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“, Hamburg

18.01.2005

Synthesis of a Novel Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) with a Highly-Conjugated Organic Unit

Maximilian Cornelius, Michael Fröba

17. Deutsche Zeolith Tagung, Gießen,

02. – 04.03.2005

Synthesis of a Novel Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) with a Highly-Conjugated Organic Unit

Maximilian Cornelius, Frank Hoffmann, Boris Ufer, Peter Behrens, Michael Fröba

19. Deutsche Zeolith Tagung, Leipzig

07. – 09.03.2007

Konferenz- und Workshopeteilnahmen

6th International Conference on Materials Chemistry MC6, Sheffield (Großbritannien)

29.07. – 01.08.2003

16. Deutsche Zeolith Tagung, Dresden

05.03. – 07.03.2004

GDCh-Fortbildungsveranstaltung: „Von Molekularen Vorstufen zu Smart Materials“,
Fraunhofer Institut Würzburg,

17.03. – 18.03.2004

Workshop and Symposium „Mesoporous Crystals and Related nanostructured Materials“, Stockholm (Schweden)

31.05. – 05.06.2004

Workshop des Graduiertenkollegs GrK 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“, Papenburg

15. – 16.10.2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Unterstützung und Hilfe einiger Personen nicht zustandegekommen, bei denen ich mich im Folgenden recht herzlich bedanken möchte:

Zunächst gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit unter seiner Betreuung die vorliegende Arbeit anfertigen zu dürfen, wie auch für sein immerwährendes Interesse, seine vielfältige Unterstützung und die gewährte Freiheit die Arbeit selbstständig gestalten zu können.

Bei Herrn Prof. Dr. Siegfried Schindler möchte ich mich recht herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich ganz herzlich bedanken ...

...beim „PMO-Team“:

... bei Dr. Frank Hoffmann für deine permanente Unterstützung bei allen fachlichen Fragen, für Kaffeepausen mit Lachkrampf-Garantie, für „old school“ Badminton-Doppel, für die geleistete Erste-Hilfe bei allen Computerproblemen, für das allzeit gewährte offene Ohr und für soviel mehr... – kurz gesagt – für deine Freundschaft!

... bei Jürgen Morell für deine Hilfe und Unterstützung während des gesamten Studiums, vom 1. Semester an, für die gemeinsam durchgestandenen Prüfungen, für die Schach-Lehrstunden „Nee, nimm den mal zurück! Der ist nicht gut, da droht sonst Matt!“, für den exzessiven Austausch an Filmzitaten und für vieles mehr!

...bei Stephanie Wenzel für das Korrekturlesen der Rohversion und die spitzenmäßigen Verbesserungsvorschläge, um alle sprachlichen und grammatikalischen Fehler auszumerzen.

...bei Dr. Michael Tiemann für die Unterstützung in allen Fragen die englische Sprache betreffend, für Einblicke in diverse Musikrichtungen („Ja, der Bach, der hat schon Dinger rausgehauen!“) und für die gut gemeinten aber leider doch nutzlosen Versuche meine Aussprache zu verbessern „Monoschi is hatt!“.

Ein großes Dankeschön geht an den gesamten (ehemaligen) Arbeitskreis, Dr. Felix Brieler, Petra Grundmann, Stefanie Haffer, Dr. Wolfgang Herrendorf, Dana Jäger, Michaela Jakubowski, Sven Kroker, Andreas Lotz, Jan Roggenbuck, Dr. Michael Serafin, Tamara Stumpf, Katharina Sukkau, Thomas Waitz, Christoph Weidmann und Hubert Wörner.

Bei Herrn Günther Koch möchte ich mich zum einen für die Hilfe bei der Aufnahme der TEM-Bilder bedanken und zum anderen für die hervorragende Unterstützung bei der Bewältigung der Probleme, die rund um das Röntgenpulverdiffraktometer auftraten.

Allen Angehörigen und Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, die mittel- oder unmittelbar zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein großer Dank.

Natürlich möchte ich auch meiner ganzen Familie „Danke“ sagen, insbesondere meinen Eltern, ohne deren Unterstützung und Beistand das gesamte Vorhaben Chemie-Studium geradezu aussichtslos gewesen wäre.

Und zu guter Letzt möchte ich mich bei Sibylle bedanken, nur mit deiner Hilfe habe ich es bis hierher geschafft!

Lebenslauf

Maximilian Cornelius, geb. 8. Mai 1976 in Gießen, Deutschland.

1981 – 1987	Besuch der Pestalozzischule (Grundschule mit Förderstufe) in Gießen
1988 – 1995	Besuch des Gymnasialzweiges der Liebigschule in Gießen mit Abschluss der allgemeinen Hochschulreife
Aug. 1995 – Sept. 1996	Zivildienst im Universitätsklinikum zu Gießen innerhalb der Wilhelm-Konrad-Röntgen-Klinik
Okt. 1996 – März 1999	Studium der Chemie (Dipl.) an der Justus-Liebig-Universität Gießen
März 1999	Diplomvorprüfung
Apr. 1999 – Feb. 2002	Hauptstudium an der Philipps-Universität Marburg
Feb. 2002	Diplomprüfung
Apr. 2002 – Dez. 2002	Diplomarbeit „ <i>Photoinduzierte ringöffnende Polymerisationen zur Synthese von Polyestern</i> “ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Greiner, Institut für Makromolekulare Chemie, Philipps-Universität Marburg
Apr. 2003 – Dez. 2007	Doktorarbeit „ <i>Studien zur Synthese mesoporöser Organosilica Hybridmaterialien mit konjugierten π-Systemen</i> “ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Fröba, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen
Apr. 2003 – Apr. 2006	Stipendiat des Graduiertenkollegs GrK 611 „ <i>Design and Characterisation of Functional Materials</i> “ der Universität Hamburg, finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).